

Zeitaufgelöste FTIR Transmissions- und ATR-Spektroskopie von Flüssigkristallen im elektrischen Feld

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
des Fachbereiches Chemie an der
Universität–Gesamthochschule Essen

vorgelegt von Diplom-Chemiker
Markus Fülleborn
aus Düsseldorf

Essen 2002

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 1998 bis Dezember 2002 an der Universität-Gesamthochschule Essen unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Heinz Wilhelm Siesler durchgeführt.

Referent	:	Prof. Dr. Heinz Wilhelm Siesler
Korreferent	:	Prof. Dr. Gerhard Peschel
Tag der mündlichen Prüfung	:	1. April 2003

Danksagung

Ganz herzlich möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. H. W. Siesler für die Betreuung dieser Arbeit, das mir entgegengebrachte Vertrauen und Verständnis sowie der stets freundlichen und angenehmen Arbeitsatmosphäre bedanken.

Herrn Prof. Dr. G. Peschel danke ich sehr für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Bei den Herren Dr. S. Ekgasit, Dr. M. Czarnecki, Dr. S. Shilov und E. Klimov bedanke ich mich recht herzlich für die instruktiven Diskussionen auf dem Gebiet der Spektroskopie von Flüssigkristallen.

Den Herren G. Päuser, Drüsedau danke ich für die Anfertigung einiger Bauteile zur Durchführung der Experimente.

Dem nir-support danke ich für die Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit.

Dr. S. (Gig) Okretic, Dr. I. (Deeper) Zebger, Dr. U. (Don) Hoffmann, Frank (Fips) Pfeifer, Dr. Michael (MKDV) Kleimann, Evgueni (Scheffgenie) Klimov, Dr. M. (VP) Glania, G. Dietz, M. (Hörni) Horn, R. (Schwoger) Winzen sowie den ungenannten Mitarbeitern der Arbeitsgruppe danke ich für gemeinsam erlebte Stunden abseits der Wissenschaft.

**Meinen Eltern, meiner gesamten Familie und meiner lieben
Freundin Claudia**

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Flüssigkristalle	3
2.1	Historisches	3
2.2	Der flüssigkristalline Zustand.....	3
2.2.1	Mesophasen	4
2.2.2	Nematische Phase.....	5
2.2.3	Cholesterische Phase	7
2.2.4	Smektische Phase	8
2.2.5	Ferroelektrische Flüssigkristalle.....	9
2.2.5.1	Helixstrukturen.....	12
2.2.6	Flüssigkristalline Polymere	16
2.3	Elektrooptische Eigenschaften und deren Anwendung.....	17
3	ATR – Spektroskopie	27
3.1	Totalreflexion	27
3.2	Die evaneszente Welle.....	29
3.2.1	Eindringtiefe der evaneszenten Welle	33
3.3	Absorbierende Medien	35
3.4	Bestimmung der räumlichen Orientierung	41
3.5	Reflexionsmedien	47
4	2D-FTIR-Korrelationsspektroskopie	49
4.1	Theoretische Grundlagen.....	49
4.2	Interpretation von 2D-Korrelationsspektren.....	52

5	Experimenteller Teil	57
5.1	Meßzelle	57
5.2	Zeitaufgelöste Messungen	63
5.2.1	Ansteuerung.....	66
5.2.2	Meßparameter.....	68
5.3	Untersuchte Substanzen	70
5.3.1	Auswertung ausgewählter Absorptionsbanden	72
5.3.2	Normierungen	73
5.3.3	Bestimmung von Schichtdicken über Interferenzmaxima.....	74
5.4	Probenvorbehandlung	74
5.5	Orientierungsgeometrie.....	77
6	Meßergebnisse	85
6.1	5CB	85
6.1.1	Statische Messungen	85
6.1.1.1	Transmission.....	85
6.1.1.2	ATR - Modus.....	88
6.1.1.3	Orientierungsfunktionen aus ATR-Messungen	91
6.1.2	Zeitaufgelöste Messungen	95
6.2	6CPB.....	98
6.2.1	Statische Messungen	98
6.2.1.1	Transmission.....	98
6.2.1.2	ATR-Modus.....	101
6.2.2	Zeitaufgelöste Messungen	104
6.2.2.1	Transmission.....	106
6.2.2.2	ATR.....	107
6.2.2.3	Vergleich Transmission / ATR.....	110
6.3	Ferroelektrisches Seitenkettenpolymer	113
6.3.1	Statische Messungen	113

6.3.1.1	Transmission	113
6.3.1.2	ATR-Modus	119
6.3.2	Zeitaufgelöste Messungen	125
6.3.2.1	Transmission	125
6.3.2.2	ATR-Modus	131
6.3.2.3	Vergleich zwischen ATR- und Transmissionsmessungen	133
6.3.2.4	Zusammenfassung	136
6.3.3	2D – Korrelation	137
6.3.3.1	Polungszeitraum 0-20 ms	139
6.3.3.2	Polungszeitraum 20-40 ms	145
6.3.3.3	Zusammenfassung	148
7	Zusammenfassung und Ausblick	149
8	Literatur	153

Abkürzungen

2D	2-Dimensional
AFLC	Antiferroelectric Liquid Crystal
ATR	Attenuated Total Reflection
DAP	Deformation aufrechtstehender Phasen
DHM	Deformed Helix Mode
DSTN	Double Standard Twisted Nematic
EW	Einfallswinkel
FLCP	Ferroelectric Liquid Crystalline Polymer
FSTN	Ferroelectric Standard Twisted Nematic
FT	Fourier Transformation
IR	Infrared
IRE	Internal Reflection Element
IPS	In Plane Switching
LCD	Liquid Crystal Display
LED	Light Emitting Diode
PI	Polyimid
MHPOBC	Methyl-heptyloxycarbonyl-phenyl-octyloxy-biphenyl-carboxylat
MIM	Metal Insulator Memory
SmC [*]	Chiral Smektische C – Phase
SmA	Smektische A – Phase
STN	Super Twisted Nematic
SSFLC	Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal
TE	Transverse Electric
TFT	Thin Film Transistor
TM	Transverse Magnetic
TN	Twisted Nematic
ÜM	Übergangsmoment
A	Absorbanz
D	Dichroitisches Verhältnis
E	Elektrisches Feld
<i>E</i>	Wellenamplitude

Abkürzungen

E^2	Intensität Wellenamplitude
I	Strahlungsintensität
R	Reflexionsgrad
S	Ordnungsparameter
T	Transmissionsgrad
a	Absorptionsparameter
d	Schichtdicke
d_p	Eindringtiefe (<u>d</u> epth of <u>p</u> enetration)
d_e	Effektive Probentiefe (<u>e</u> ffective <u>d</u> epth)
f	Orientierungsfunktion
k	Absorptionsindex
n	Brechungsindex
n	Direktor
n	komplexer Brechungsindex
n_1	Brechungsindex (optisch dichteres Medium)
n_2	Brechungsindex (optisch dünneres Medium)
p	Helixganghöhe
P	Polarisation
z	Schichtennormale
α	Konstante zur Berechnung des Absorptionsindex
α	Absorptionskoeffizient
β	Konstante zur Berechnung des Absorptionsindex
γ	Konstante zur Berechnung des Absorptionsindex
γ	d_p^{-1}
γ	Viskosität
ε	Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge
τ	Ansprechzeit der Moleküle
θ	Einfallswinkel
π	3,14
Ψ	Winkel zwischen Übergangsmoment und Direktor

1 Einleitung

Die zurückliegenden Jahrzehnte wurden vor allem durch die stürmische Entwicklung der Computer-, Telekommunikations- und Datenfernübertragungstechnologie im industriellen und privaten Bereich geprägt. Die Anwendung dieser Technologien setzt ein geeignetes Ausgabemedium voraus. Dieses wurde durch die Entwicklung von Flüssigkristallanzeigen, oder auch LCD's (Liquid Cystal Displays) realisiert. Die Flüssigkristallanzeigen wurden erstmals Anfang der 70iger Jahre populär, als sie in Taschenrechnern und Uhren eingebaut wurden. Die industrielle Massenproduktion dieser Anzeigen, ihr geringerer Stromverbrauch und deren flexiblere Nutzung gegenüber den LED - Anzeigen (Light Emitting Diode) sowie ihre einfache Handhabung sorgten für eine rasche Verbreitung.

Aufgrund der immer stärker werdenden Globalisierung durch die modernen Technologien sowie deren Anwendungen im Freizeitbereich, wächst der Bedarf an Speicherkapazitäten bei größtmöglicher Zugriffszeit auf die benötigten Daten. Durch die Möglichkeit ihrer optischen Ansteuerung bei gleichzeitig hohen Schaltzeiten ist daher das Interesse an Flüssigkristallen für die Entwicklung von fortschrittlichen Speichermedien groß /1/. Die breite Anwendung in Form von Flüssigkristallanzeigen für Personal Computer, Laptops, Mobiltelefone, Werbetafeln oder in der Verkehrstechnik, um nur einige zu nennen, ist bereits vorhanden und kaum noch wegzudenken.

Nach der Entwicklung einer neuen Technologie, erfolgt anschließend ihre Optimierung. Die Verbesserung von Flüssigkristallanzeigen erfolgt dabei durch die Verkürzung von Schaltzeiten, der Erweiterung des Arbeitstemperaturbereichs, der Erhöhung der Bildqualität durch besseren Kontrast und Auflösung und einer geringeren Blickwinkelabhängigkeit bei hoher Zuverlässigkeit und langer Lebensdauer /1/. Diese Aspekte werden sowohl durch die Substanzen als auch von den Oberflächeneigenschaften der einzelnen Zellen beeinflusst, aus denen ein Display aufgebaut ist. Um zielgerichtet neuartige Flüssigkristalle zu synthetisieren, die diesen Kriterien entsprechen, ist die Kenntnis ihres dynamischen Verhaltens während eines Schaltprozesses erforderlich.

Als Untersuchungsmethode bietet sich die Infrarot Spektroskopie und im speziellen die sogenannte FTIR-ATR (attenuated total reflection) -Spektroskopie an, die Haupt-

gegenstand dieser Arbeit ist. Diese Methode, die die Untersuchung oberflächennaher Moleküle gestattet, ermöglicht durch die Kombination mit zeitaufgelösten Messungen, eine detailliertere Betrachtung der Molekülbewegungen während der Schaltphase. Diese zeitaufgelösten Messungen werden durch die sogenannte „step-scan“ Technik realisiert. Durch den Vergleich der ATR-Daten mit üblichen zeitaufgelösten Transmissions-Daten, können denkbare Unterschiede im Orientierungsverhalten von oberflächennahen Molekülen und solchen im Inneren der Zelle aufgedeckt werden. Zudem ermöglicht die IR-Spektroskopie durch selektive Betrachtung einzelner Molekülsegmente, deren Verhalten während eines Schaltprozesses relativ zueinander. Durch eine weitergehende Datenbehandlung mittels der sogenannten »2D-FTIR-Spektroskopie« erhält man weitere Rückschlüsse über die Orientierungsprozesse.

Um dieses Vorhaben zu realisieren wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Meßzelle entwickelt, die das Studium des Orientierungsverhaltens verschiedener flüssigkristalliner Systeme im elektrischen Feld gestattet. Die Zellkonzeption ermöglicht den Einsatz der genannten spektroskopischen Methoden unter verschiedenen experimentellen Parametern, wie Temperatur und Spannung, und stellt somit eine Basis dar, um das Orientierungsverhalten unter realen Bedingungen zu ergründen.

2 Flüssigkristalle

2.1 Historisches

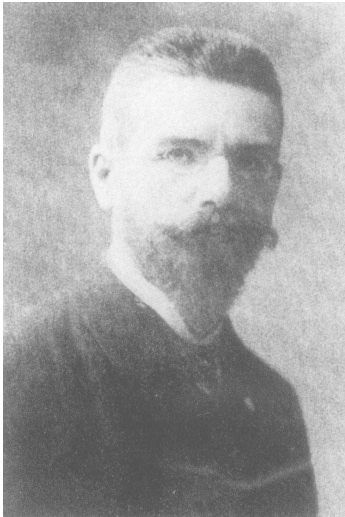


Abb. 2.1 Friedrich Reinitzer

Als der österreichische Botaniker Friedrich Reinitzer im Jahre 1888 den flüssigkristallinen Effekt am Cholesterinbenzoat entdeckte, konnte er nicht ahnen welche enorme anwendungstechnische Bedeutung dies einmal haben könnte. Er beobachtete, daß Cholesterinbenzoat zwar bei 145°C schmolz, aber nicht direkt in eine klare Schmelze überging, sondern ein milchig-trübes Aussehen aufwies /133/. Erst ab einer Temperatur von 179°C klärte sich die Flüssigkeit auf. Ein paar Jahre später erkannte man, daß es sich bei den Stoffen, die diese Eigenschaft aufweisen, um einen neuen Aggregatzustand handelt. Nach seiner

Entdeckung dauerte es aber noch ca. siebzig Jahre, bis es zu den ersten Anwendungen kam. Ende der 60'er Jahre stellte J. Fergason fest, daß sich die »cholesterischen Flüssigkristalle« gut als Temperaturindikatoren eigneten. Die ersten Prototypen eines Displays gelangten der Radio Corporation of America 1967/68, die jedoch noch nicht kommerziell nutzbar waren, da sie erst oberhalb 80°C funktionierten. Das erste Flüssigkristall-Anzeigeelement, das bei Raumtemperatur einsatzfähig war, konnte schließlich G. Heilmeyer 1968 vorstellen /127/.

2.2 Der flüssigkristalline Zustand

Schon der Name beschreibt das typische Charakteristikum dieser Substanzklasse. Demnach kann man Flüssigkristallen sowohl die Eigenschaften des flüssigen als auch des kristallinen, festen Aggregatzustandes zuordnen. Kristalline Stoffe unterscheiden sich von Flüssigkeiten hinsichtlich ihres Ordnungsgrades. In Kristallen exis-

tieren starke Bindungskräfte zwischen den Teilchen, die zur Ausbildung dreidimensionaler Gitterstrukturen führen. Diese Kräfte sorgen für eine definierte Position der einzelnen Gitterbausteine, die sich, abgesehen von Kristalldefekten, über den gesamten Kristall erstreckt. Daher spricht man in diesem Zusammenhang auch von einer Positionsfernordnung. Diese Fernordnung geht verloren, sobald der Kristall schmilzt. In dem entstandenen flüssigen Zustand besteht nur noch eine Nahordnung zwischen den Molekülen, die durch schwache zwischenmolekulare Wechselwirkungen verursacht wird. Durch die geringe Reichweite (10^{-9} m) dieser Kräfte sind die Moleküle nur gering assoziiert, wodurch ihre statistische Verteilung kaum beeinflusst wird. Flüssigkeiten gelten daher auch als isotrop (von *isos tropos*; griech.: *ισος* = gleich, *τροπος* = Art, Weise, Richtung).

Beim Übergang der Flüssigkristalle vom kristallinen in den flüssigen Zustand dagegen bleibt ein Teil der Fernordnung, aufgrund richtungsabhängiger Eigenschaften der Moleküle, erhalten. Diese Eigenschaften können ein ausgeprägtes Dipolmoment oder eine Stäbchen-, bzw. Scheibchenform der Teilchen sein. Das Abweichen von der Kugelgestalt der Moleküle bezeichnet man als Formanisotropie. Da die Fernordnung unvollkommen ist, nennt man sie auch Orientierungsfernordnung und sie resultiert im wesentlichen aus der Formanisotropie. Der thermodynamisch stabile Bereich zwischen dem flüssigen und festen Aggregatzustand, wird „Mesophase“ genannt (von *mesos*; griech.: *μεσος* = in der Mitte gelegen). Die Molekülstruktur, die im wesentlichen für die Formanisotropie verantwortlich ist, nennt man daher auch Mesogen (Kap. 4).

Der flüssigkristalline Zustand zeichnet sich durch eine starke Opaleszenz und durch eine ausgeprägte Doppelbrechung aus. Die für die Anwendungstechnik weitaus interessantere Eigenschaft ist die einheitliche Ausrichtung der Moleküle in elektrischen Feldern.

2.2.1 Mesophasen

Mesophasen existieren in einem thermisch begrenzten Bereich, der durch den Schmelzpunkt T_m und den Klär – oder Isotropisierungspunkt T_i definiert wird. Je nach Struktur der Flüssigkristallmoleküle entstehen Mesophasen, die charakteristische Eigenschaften besitzen und die man in vier Grundtypen unterschiedlichen Ordnungs-

grades unterteilen kann. In Abb. 2.2 sind beispielhaft diese Strukturänderungen als Funktion der Temperatur dargestellt. Man erkennt, wie nach dem Schmelzen des Kristalls die Positionsfernordnung zum Teil erhalten bleibt und sich eine sogenannte smektische Phase (von smegma, griech.: $\sigma\mu\epsilon\gamma\mu\alpha$ = Seife) bildet, die bei Temperaturerhöhung in den nematischen Zustand (von nema, griech.: $\nu\epsilon\mu\alpha$ =Faden) übergeht. Ein weiteres Erwärmen über den Isotropisierungspunkt T_i hinaus führt zur völligen Zerstörung der Fernordnung. Weitere wichtige Phasen stellen die cholesterische und die diskotische Phase dar. Letztere ist für eine Scheibchenform der Moleküle kennzeichnend, die sich säulenartig aufbauen und sogenannte „kolumnare Phasen“ bilden. Diese Säulen können sich hinsichtlich ihres Ordnungsgrades, ihrer Neigungswinkel zueinander und in der prinzipiellen Anordnung unterscheiden. Da die Diskoten für die vorliegende Arbeit eine untergeordnete Rolle besitzen, wird der interessierte Leser auf die einschlägige Literatur verwiesen /4, 5/.

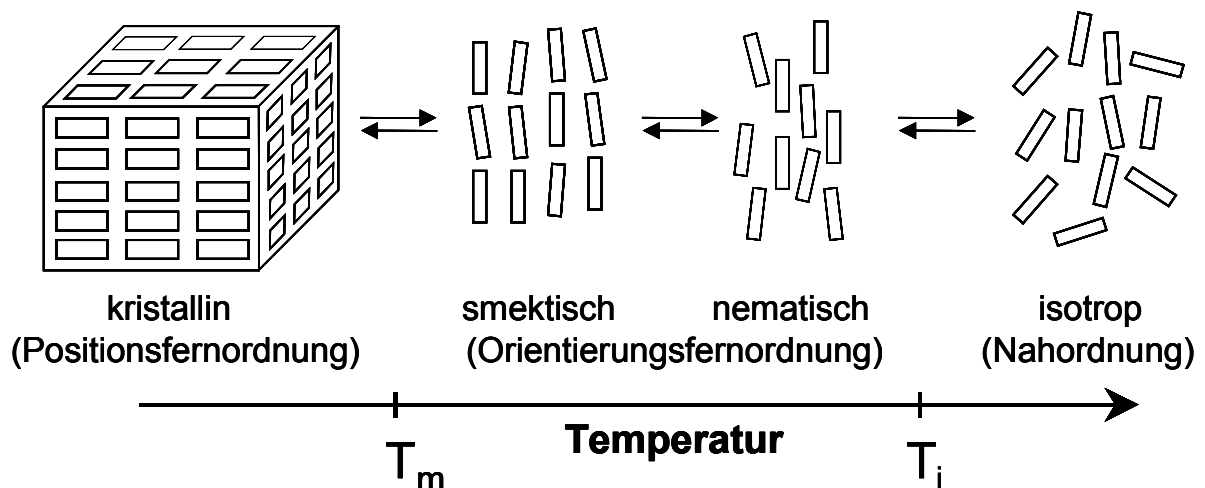


Abb. 2.2 Schematische, idealisierte Darstellung des Übergangs vom festen in den flüssigkristallinen und flüssigen Zustand /6/

2.2.2 Nematische Phase

Der Effekt, den Reinitzer beobachtete, sah vielleicht ähnlich wie in Abb. 2.3 aus. Im Bild A der Abb. 2.3 erkennt man die unterschiedlichen Phasen eines nematischen Flüssigkristalls; kristallin, nematisch, flüssig (isotrop). In den drei folgenden Bildern der gleichen Abbildung sieht man die Übergänge von der trüben Mesophase in die klare isotrope Phase.

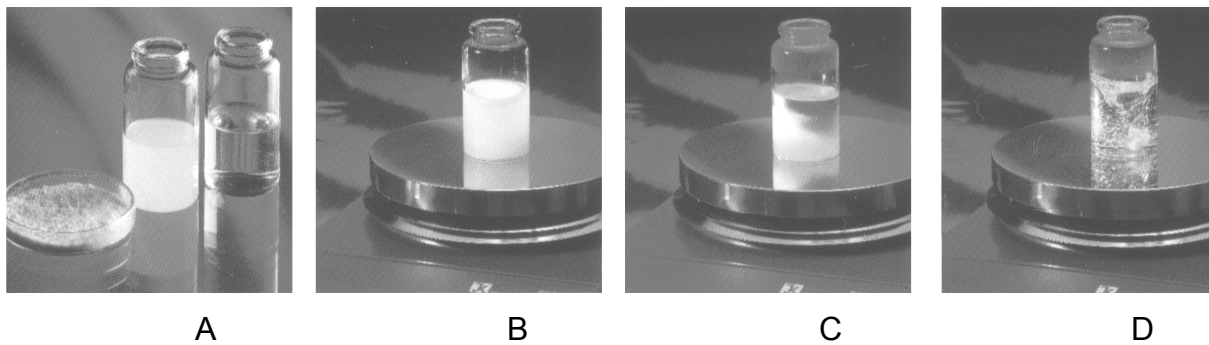


Abb. 2.3 Die unterschiedlichen Zustände eines Flüssigkristalls (Bild A) Übergang von der Mesophase (Bilder B und C) in die isotrope Phase (Bild D)

Charakteristisch für die nematische Phase ist die bevorzugte Parallelorientierung der Moleküllängsachsen gegenüber einer Vorzugsrichtung, die als Direktor \mathbf{n} bezeichnet wird. Die Molekülschwerpunkte unterliegen keiner Ordnung. Da es in der Realität nicht zu einer idealen parallelen Ausrichtung der Moleküle zum Direktor \mathbf{n} kommt, wurde der sogenannte Ordnungsgrad S eingeführt (Gl. 2-1), der als Maß für die Güte der Orientierung anzusehen ist [8].

$$\text{Gl. 2-1} \quad S = \frac{1}{2} \left(3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1 \right)$$

Hierbei stellt θ den Winkel zwischen der Moleküllängsachse und der Vorzugsrichtung dar. Bei einer idealen Orientierung, also einem Winkel θ von 0° zwischen Längsachse und Vorzugsrichtung (parallel), würde man $S = 1$, bei einer nichtidealen Orientierung (senkrecht bzw. $\theta = 90^\circ$) $S = -\frac{1}{2}$ und bei isotropen Medien einen Ordnungsgrad von 0 (magischer Winkel $\theta = 54,7^\circ$) erhalten [11]. Bei Flüssigkristallen nimmt S meist aufgrund der größeren thermischen Bewegung der Moleküle bei Temperaturerhöhung ab.

2.2.3 Cholesterische Phase

Besitzen die Nematene eine chirale Struktur, d.h. daß die Verbindung mit ihrem Spiegelbild nicht deckungsgleich ist, entsteht eine Helixstruktur der Vorzugsrichtung der Moleküllängsachsen (Abb. 2.4). Wie in Abb. 2.4 jeweils auf einer Schichtebene angedeutet wurde, bleibt die lokale Orientierung der Moleküle erhalten und entspricht der einer nematischen Phase. Deshalb wird die cholesterische Phase (Ch) manchmal auch als chiral-nematische Phase (N^*) bezeichnet /28/.

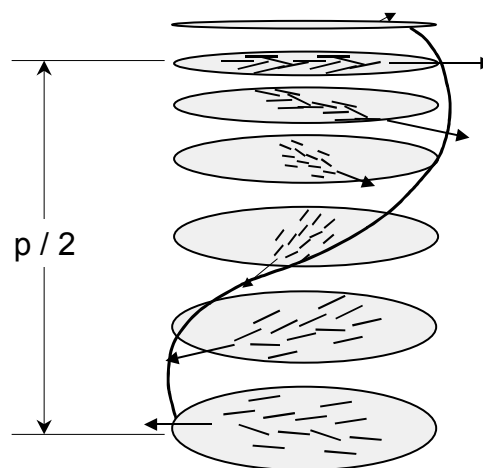


Abb. 2.4 Darstellung einer cholesterischen Phase mit der halben Ganghöhe p

Notwendig für die Bildung einer cholesterischen Phase ist die Chiralität der Moleküle. Durch Beimischung chiraler, nichtflüssigkristalliner Verbindungen zu nematischen Flüssigkristallen läßt sich dieser Effekt ebenfalls erzeugen. Man spricht dann von induzierten cholesterischen Phasen /5/.

Befindet sich die cholesterische Verbindung zwischen zwei Platten, z.B. in einer Zelle, dann kann sich eine ungestörte Helix nur dann bilden, wenn deren Abstand gerade ein Vielfaches der halben Ganghöhe beträgt. Falls die Ganghöhe p der Helix, die mit dem Abstand der einzelnen Direktorfelder Δn korreliert, im Vergleich zur Wellenlänge λ eines linear polarisierten Lichtstrahles (Mauguin-Bedingung: $\Delta n \cdot p \gg \lambda$) sehr groß ist, kommt es zum sogenannten „waveguiding“-Effekt, bei dem die Schwingungsebene eines linear polarisierten Lichtstrahles der Richtung des Direktors folgt. Diese Eigenschaft ist bedeutsam für die Konstruktion von nematischen Flüssigkristallanzeigen (siehe Kap. 2.3) /28, 76, 128/.

2.2.4 Smektische Phase

Im Gegensatz zu den Nematen besteht bei der smektischen Phase neben der bevorzugten Parallelorientierung zusätzlich eine Positionsfernordnung der Molekülschwerpunkte, die sich in einer ausgeprägten **Schichtstruktur** manifestiert. Man kann sie darüber hinaus in weitere Phasen unterteilen, da es Unterschiede in der Lage der Längsachsen zum Direktor geben kann. Verläuft die Vorzugsrichtung der Moleküle parallel oder gewinkelt zur Schichtensenkrechten, unterscheidet man zwischen den beiden wichtigsten Formen, nämlich der smektischen A Phase (S_A) und der smektischen C Phase (S_C), wie in Abb. 2.5 stark vereinfacht dargestellt ist [28/].

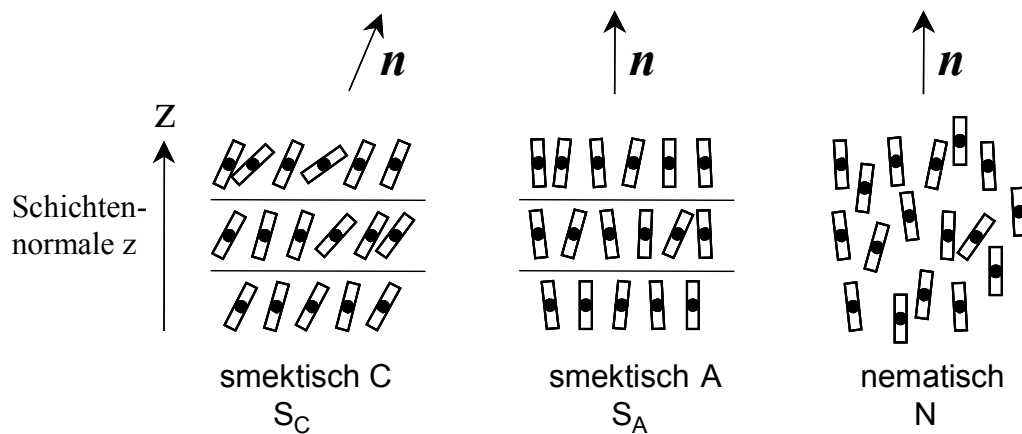


Abb. 2.5 Schematische Darstellung der Unterschiede der beiden wichtigsten smektischen Phasen S_A bzw. S_C und der nematischen Phase anhand der Orientierung der Moleküllängsachsen und –schwerpunkte.

Bei den smektischen C Phasen liegen die Moleküle mit ihrer Vorzugsrichtung n gegenüber der Schichtennormalen z in einem Neigungswinkel vor. Dieser ist temperaturabhängig und nimmt mit steigender Temperatur ab, da die Bewegung der Teilchen dieser Orientierung entgegenwirkt.

Die ausgebildeten Schichten haben einen wohldefinierten Abstand von etwa einer Moleküllänge, die aber untereinander keine Positionsfernordnung besitzen. Es sind noch eine Vielzahl anderer smektischer Phasen bekannt, die sich meist durch unterschiedliche Orientierungen zwischen den Schichten oder dreidimensionale Fernordnungen der Molekülpositionen beschreiben lassen, weshalb letztere auch als kri-

stallin-smektische Phasen bekannt sind. Die Unterteilung der verschiedenen Phasentypen erfolgte nach der Abfolge ihrer Entdeckung durch Benennung von Großbuchstaben, in alphabetischer Reihenfolge (S_A , S_B , S_C , etc.) /9, 26/. Besitzen die Moleküle ein großes Dipolmoment entlang der Moleküllängsachse, entstehen kompliziertere Strukturen, die durch Paarbildungen der Moleküle zu Doppelschichtgebilden führen. So sind beispielsweise für die S_A - Phase sechs verschiedene Typen bekannt. Ein ähnlicher Polymorphismus sollte auch für die S_C – Phase vorhanden sein.

2.2.5 Ferroelektrische Flüssigkristalle

Verfügen Flüssigkristalle, die eine S_C – Phase ausbilden, über eine chirale Struktur (S_C^*), so entsteht analog der cholesterischen Phase eine helixartige Überstruktur. Diese Phase besitzt aber im Gegensatz dazu über ein besonderes Charakteristikum, das, wie wir später sehen werden, für elektrooptische Anwendungen äußerst interessant ist. Diese Eigenschaft ist die sogenannte **spontane elektrische Polarisation**, die bei **ferroelektrischen Materialien** auftritt. Daher werden Flüssigkristalle, die eine S_C^* – Phase bilden, **ferroelektrische Flüssigkristalle** (FLC) genannt.

Der Begriff der Ferroelektrizität ist ein wenig irreführend, da die entsprechenden Stoffe kein Eisen enthalten. Die Namensgebung dieser Substanzen beruht vielmehr auf dem Verhalten in elektrischen Feldern, das analog dem der **ferromagnetischen** Stoffe in Magnetfeldern ist.

Bringt man einen Isolator (Dielektrikum) in ein elektrisches Feld \mathbf{E} , werden Ladungen verschoben, was zu einer mechanischen Deformation bzw. Spannung führen kann. Der umgekehrte Effekt, bei dem durch Deformation eines entsprechenden Isolators einer entsprechenden Substanz, eine Ladungstrennung, also ein elektrisches Feld erzeugt wird, nennt man **Piezoeffekt** /129/.

Man stellte nun bei der Untersuchung solcher Ferroelektrika fest, daß die Dipole, die durch die Ladungsverschiebungen entstanden, auch nach Abschalten des elektrischen Feldes, vorhanden waren und erst durch ein elektrisches Gegenfeld beseitigt werden konnten (elektrische Hysterese). Außerdem stellte man fest, daß die Richtung dieser spontanen elektrischen Polarisation durch einfache Umpolung des Feldes umkehrbar war /28, 55, 78/.

Bei den ferroelektrischen Flüssigkristallen liegt die Ladungsverschiebung bereits als permanentes molekulares Dipolmoment vor. Oberhalb einer bestimmten Temperatur, der sogenannten Curie-Temperatur, sind sie ungerichtet. Unterhalb dieser Temperatur können sie in einem homogenen elektrischen Feld eine einheitliche, stabile Gleichgewichtslage einnehmen. Durch Umpolung dieses Feldes nehmen diese eine zweite definierte Position ein (Abb. 2.6).

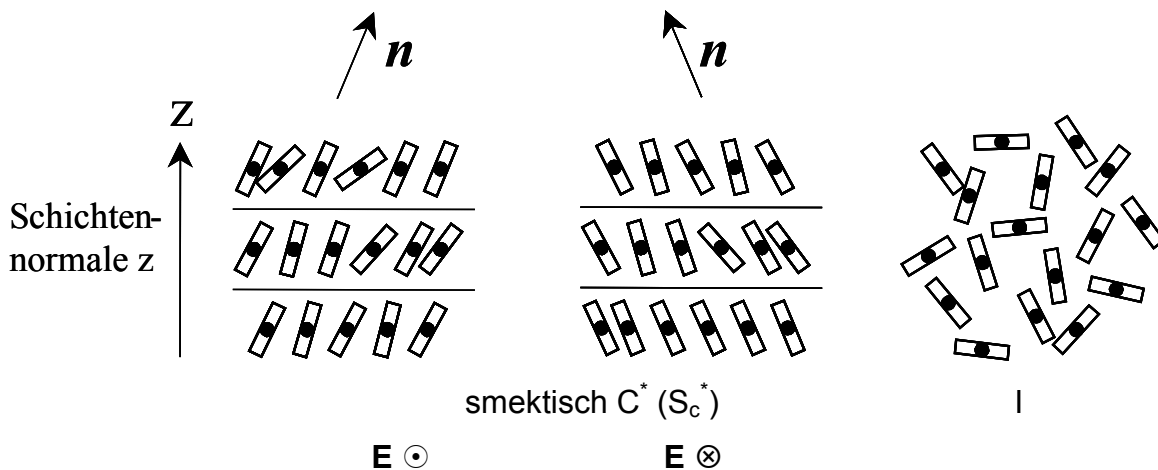


Abb. 2.6 Darstellung der beiden möglichen Gleichgewichtslagen einer Sc^* -Phase („bookshelf“-Geometrie) im Vergleich zur isotropen Phase I mit der relativen Ausrichtung des Direktors zur Schichtennormalen \mathbf{z} sowie der entsprechenden Symbolik ($\mathbf{E} \odot$, $\mathbf{E} \otimes$), die aus der „rechte Hand-Regel“ resultiert [28/]

Der Grund für die Existenz von nur zwei unterschiedlichen Orientierungen der Dipole in einem elektrischen Feld erfolgt aus Symmetrieüberlegungen. Durch das Vorhandensein eines chiralen Zentrums wird die Symmetrie des Moleküls soweit reduziert, daß es lediglich eine Symmetrieachse besitzt (Punktgruppe C_1). Da dies das einzige Symmetrieelement ist, kann sich eine spontane Polarisation \mathbf{P} nur entlang dieser Achse bilden, die allerdings nach „oben“ und nach „unten“ gerichtet sein kann. Man kann sich diesen Sachverhalt gut verdeutlichen, wenn man sich die spontane Polarisation als Vektorprodukt aus dem Direktor \mathbf{n} und der Schichtennormalen \mathbf{z} vorstellt (Abb. 2.7).

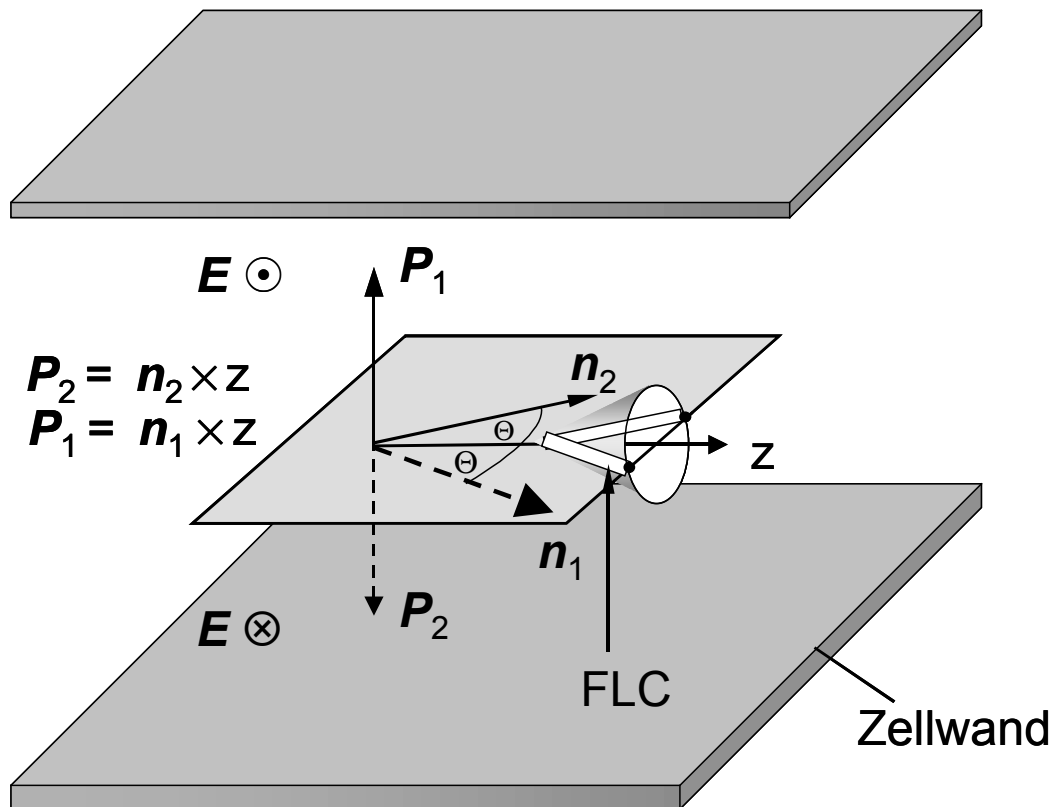


Abb. 2.7 Zusammenhang zwischen Direktor n , der Schichtennormalen z und dem resultierenden Polarisationsvektor P relativ zu den Wänden einer Flüssigkristallzelle, jeweils für die beiden möglichen Zustände und entsprechende Symbolik für die molekulare Ausrichtung eines ferroelektrischen Moleküls je nach Feldpolarität /74/

Man erkennt in Abb. 2.7, wie sich durch eine neue Feldpolarisation die Vorzugsrichtung der Moleküle ändert. Der Tiltwinkel Θ zwischen der Vorzugsrichtung n_1 bzw. n_2 und der Schichtennormalen z in den beiden Polungszuständen des elektrischen Feldes ist identisch. Die Symbolik resultiert aus der „rechte Hand Regel“ für das Vektorprodukt. Wichtig ist an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß die beiden Polungszustände beliebig oft, durch einfaches Umpolen des elektrischen Feldes, hin- und hergeschaltet werden können. Dabei nehmen die Moleküle die beiden Positionen ein, die sich aus der Schnittfläche eines Kegels mit einer Ebene ergeben /12/.

Schichten, die auf diese Art regelmäßig aufgebaut sind (siehe Abb. 2.6), werden als „Bookshelf“-Struktur bezeichnet. Meist jedoch ergeben sich kompliziertere Formen, in denen eine „Faltung“ zwischen den Schichten vorkommt und die „Chevron-Struktur“ genannt werden (Abb. 2.8) /73/.

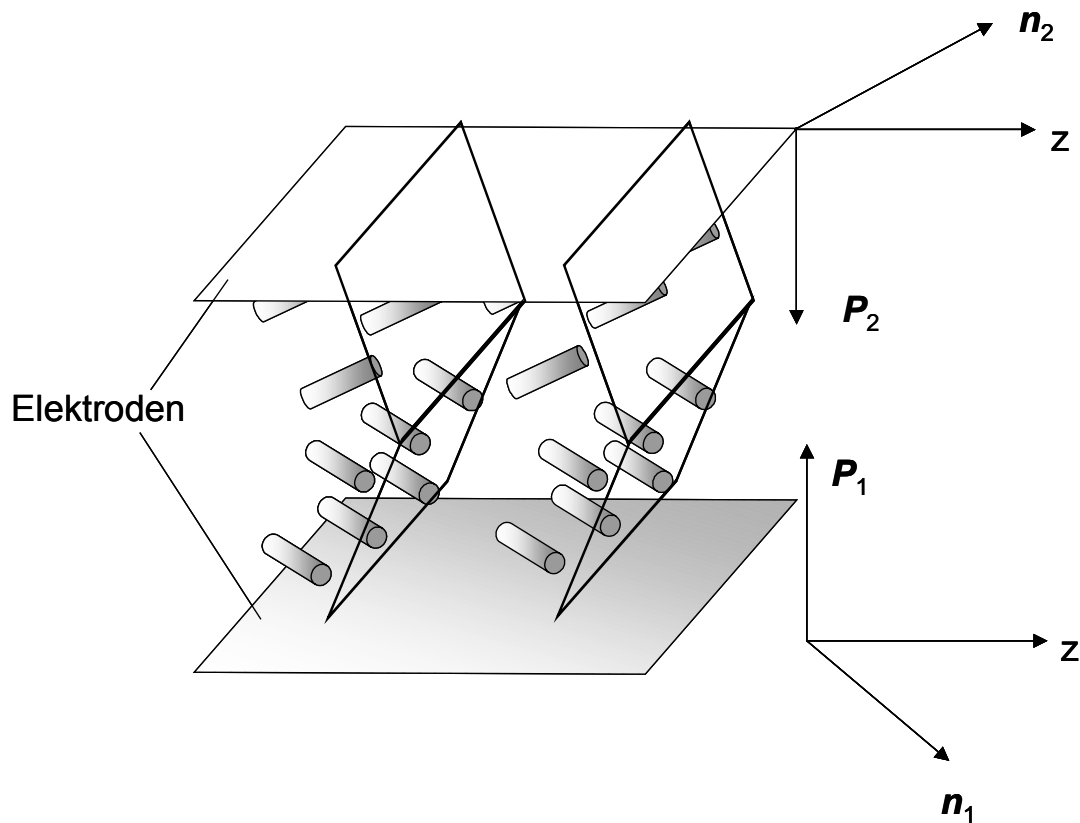


Abb. 2.8 Chevron – Struktur /5/

2.2.5.1 Helixstrukturen

Wie bei der cholesterischen Phase, bildet sich auch bei der smektischen C^* - Phase eine Überstruktur in Form einer Helix aus. Diese Struktur entsteht durch kleine, konstante Abweichungen im Neigungswinkel θ , zwischen der Direktorrichtung \mathbf{n} und der Schichtennormalen z . Betrachtet man die Direktorrichtungen der einzelnen, aneinandergereihten, smektischen Schichten, so erkennt man die helixförmige Anordnung (Abb. 2.9) /75/.

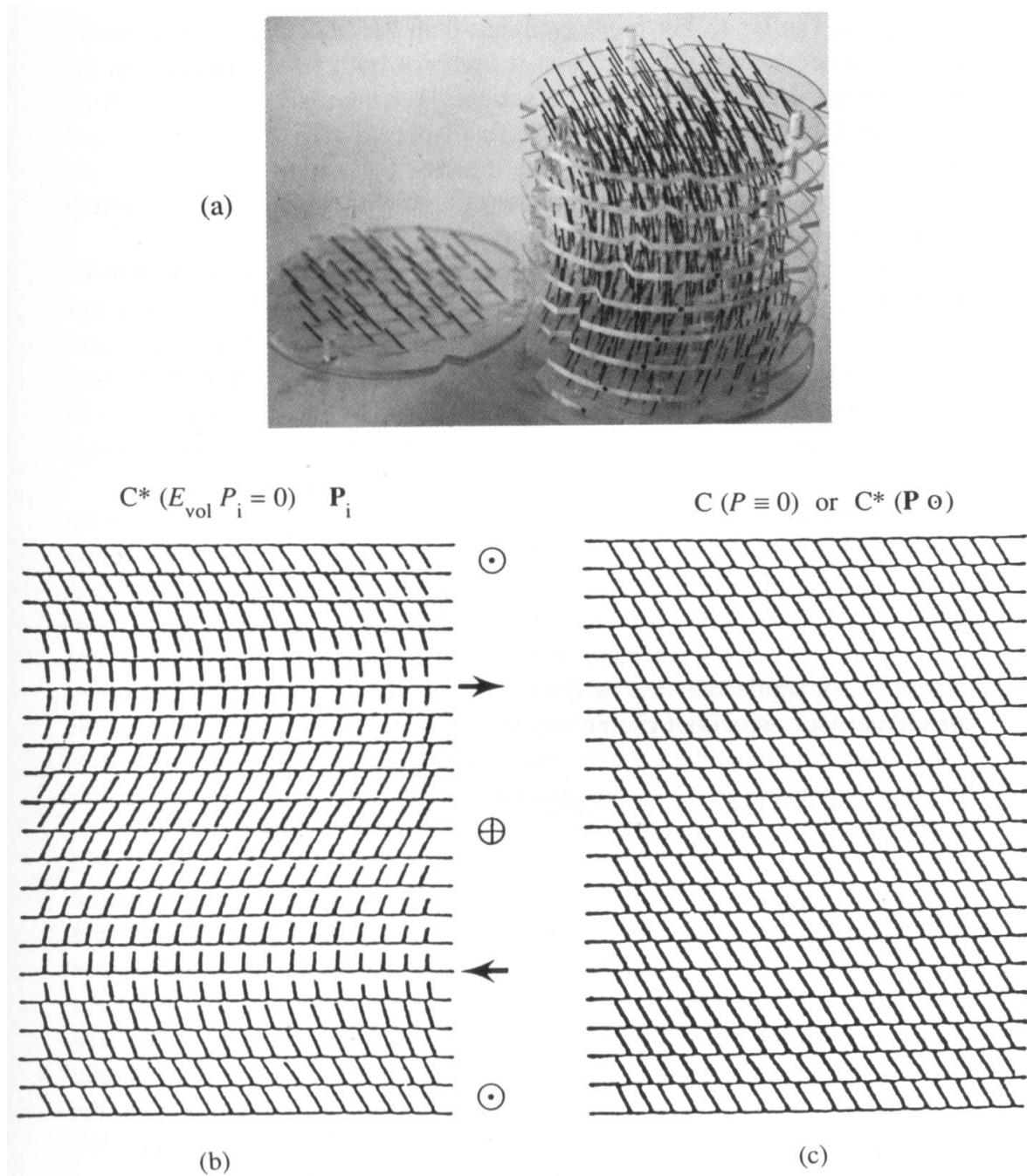


Abb. 2.9 Dreidimensionale Direktor (n) Struktur in Form einer Helix mit der Darstellung einer einzelnen smektischen Schicht auf der linken Bildseite (a). (b) Schematischer Querschnitt einer solchen Anordnung mit den jeweiligen Richtungen der spontanen Polarisation. Makroskopisch ist keine Polarisation zu erkennen ($P = 0$). (c) Die entsprechende, ungewundene Struktur [74].

Der Einfluß eines elektrischen Feldes auf eine Helixstruktur ist in Abb. 2.10 dargestellt. Es handelt sich hierbei um einen linearen elektrooptischen Effekt, d.h. die

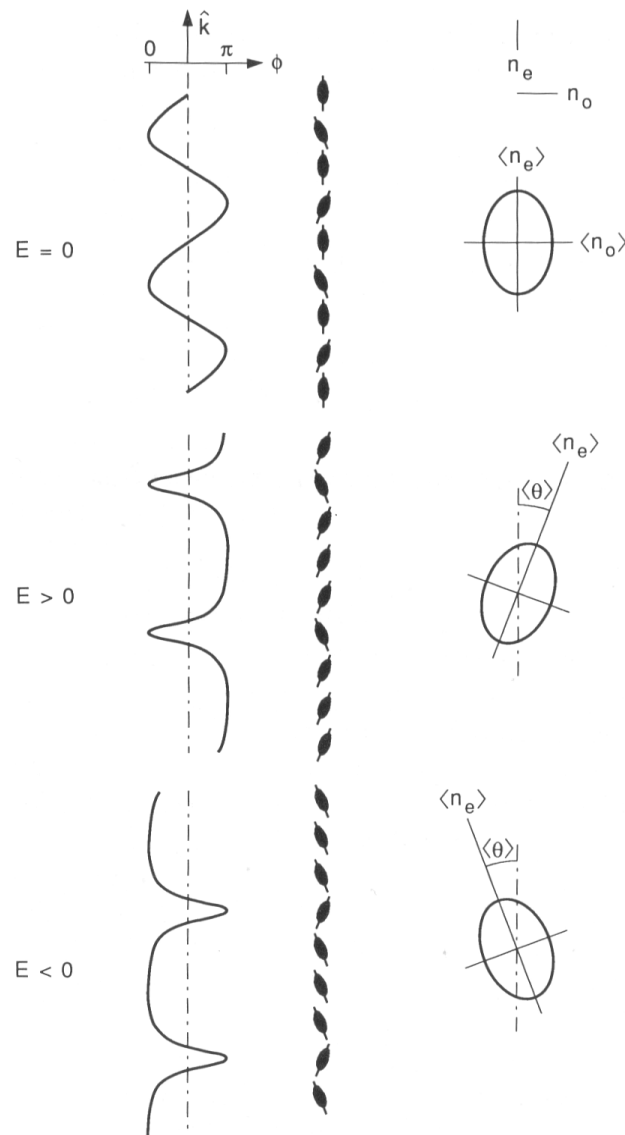


Abb. 2.10 Partielle Entwindung einer smektischen C* Helix Struktur in einem elektrischen Feld und der entsprechende Effekt auf die Richtung der optischen Achse /74/.

Entwindung der Helix („field-distorted helix“, oder „deformed helix mode – DHM“) nimmt mit ansteigender elektrischer Feldstärke zu /77/. Sobald das elektrische Feld stark genug ist, um die Helix vollständig zu entwinden, entsteht eine Oberflächenstabilisierung, wie sie in oberflächenstabilisierten FLC's durch eine Verhinderung der Helixbildung erreicht wird. Der beschriebene Bewegungsmechanismus der Moleküle beim Schalten zwischen zwei Polungszuständen gilt auch für den Fall der vollständig entwundenen Helix.

Die erwähnte Oberflächenstabilisierung der Moleküle im helixfreien Zustand ist von der Ganghöhe p der Helix abhängig. Sobald der oberflächenstabilisierte Zustand erreicht wurde, orientieren sich die Moleküle nach dem Abschalten des elektrischen Feldes zurück zu ihrer ursprünglichen, helixartigen Anordnung. Während für Materialien mit großen Ganghöhen der helixfreie Zustand thermodynamisch stabiler ist, ist dieser für solche mit kleinen Ganghöhen metastabil (die Helix ist stabiler) /79/.

Ähnliche Helixstrukturen findet man auch bei antiferroelektrischen Flüssigkristallen (AFLC), bei denen es im stromlosen Zustand zu einer sogenannten „herring-bone“-Struktur kommt, die ebenfalls in externen elektrischen Feldern entwunden werden können /103, 105/. Die Anordnung der Moleküldipole („head-tail“-Struktur) in dieser „herring-bone“ Orientierung sind in Abb. 2.11 dargestellt. Bei dem Übergang vom stromlosen in den bistabilen ferroelektrischen Zustand, handelt es sich um einen elektrisch induzierten Phasenübergang des antiferroelektrischen SmC_A^* - (AF) in den ferroelektrischen SmC^* -Zustand ($\text{AF} \rightarrow \text{C}^*$). Makroskopisch erkennt man im stromlosen Zustand ($V=0$) keine induzierte Polarisierung.

Nach Fütterer /106/ ist diese Übergangstemperatur bei größeren Zellabständen zwischen $20\text{ }\mu\text{m}$ – $50\text{ }\mu\text{m}$ konstant und nimmt ab $10\text{ }\mu\text{m}$ rapide ab. Der Übergang $\text{C}^* \rightarrow \text{AF}$ finden bei Abständen unterhalb $2\text{ }\mu\text{m}$ schließlich nicht mehr statt. Eine Verringerung dieses Abstandes (ca. $0.5 - 2\text{ }\mu\text{m}$) führt zur Störung der Helix bzw. zur bistabilen SmC^* - Phase und damit zum oberflächenstabilisierten Zustand (SSFLC) /74/. Nach den Beobachtungen von Miyachi und Fukuda kann eine vorliegende Helixformation ebenfalls durch elektrische Felder entwunden werden /108-112/.

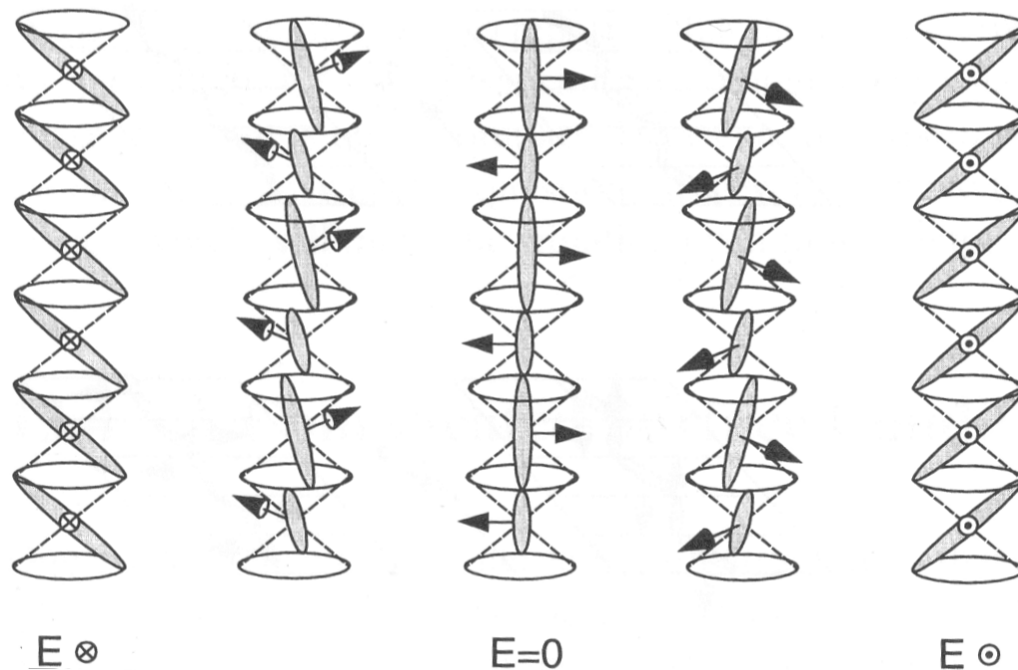


Abb. 2.11 Darstellung des AFLC-Zustandes (0 V) und des elektrisch - induzierten Phasenübergangs in den bistabilen ferroelektrischen Zustand (links und rechts im Bild) über die Entwindung der Helixformation /78/.

Bei dem sogenannten „electroclinic-effect“ handelt es sich ebenfalls um einen elektrisch-induzierten Übergang, nämlich um $\text{SmA}^* \rightarrow \text{SmC}^*$. Auch hierbei erkennt man im stromlosen Zustand makroskopisch keine induzierte Polarisierung. Der Unterschied zum antiferroelektrischen $\text{AF} \rightarrow \text{C}^*$ - Übergang, ist u.a. die lineare Abhängigkeit der Molekülbewegung von externen elektrischen Feldern, d.h. die Moleküle reagieren stetig auf den angelegten Stimulus. Bei antiferroelektrischen Materialien dagegen reagieren die Moleküle sprunghaft und gelangen in einen der beiden bistabilen Polungszustände, sobald eine bestimmte Grenzwertspannung überschritten wird /5, 74, 78/.

2.2.6 Flüssigkristalline Polymere

Flüssigkristalline Polymere entstehen durch den Einbau mesogener Gruppen in das entsprechende Makromolekül. Diese können, wie schon besprochen, stäbchen- oder scheibchenförmig sein. Man unterscheidet dabei zwischen zwei grundlegenden Arten von Polymeren. Zum einen die Hauptkettenpolymere, mit mesogenen Einheiten in

der Hauptkette und zum anderen die Seitenkettenpolymere, bei denen die Mesogene über sogenannte flexible Spacer an die Hauptkette gebunden sind (Abb. 2.12).

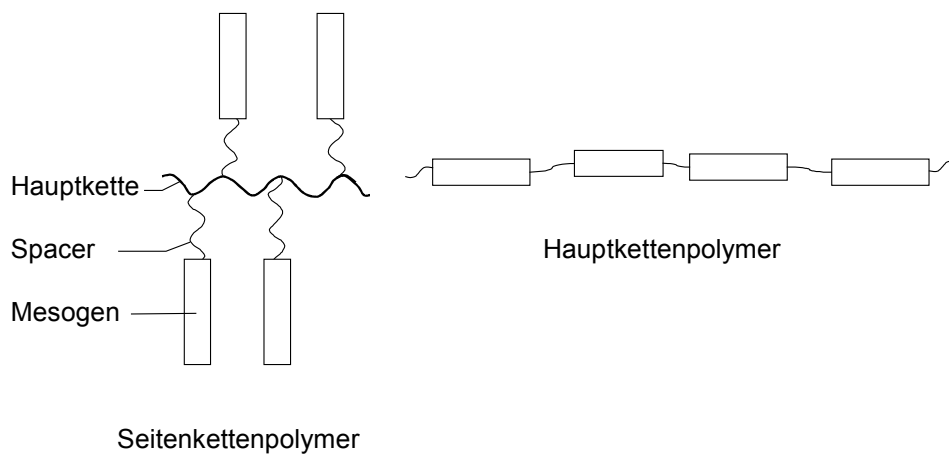


Abb. 2.12 Schematische Darstellung eines flüssigkristallinen Seitenketten- bzw. Hauptkettenpolymers

Hauptkettenpolymere zeichnen sich durch besondere physikalische Eigenschaften, wie z.B. hohe Zugfestigkeit und geringer Ausdehnungskoeffizient aus. In diesen Aspekten übertreffen sie konventionelle Polymere und werden daher bevorzugt in Anwendungen mit hoher mechanischer Belastung eingesetzt. Mehr Ähnlichkeit mit den niedermolekularen Flüssigkristallen haben allerdings die Seitenkettenpolymere, bei denen das typische Verhalten dieser Substanzen erhalten bleibt. Der Vorteil gegenüber den niedermolekularen Spezies besteht vor allem darin, daß die Mesophase nach Abkühlung in den Glaszustand des Polymers übergeht. Wurden die Flüssigkristalle vorher im elektrischen oder magnetischen Feld ausgerichtet, ermöglicht dies ein „Einfrieren“ des anisotropen Zustandes [76]. Diese Eigenschaft ist für einige optoelektronische Anwendungen wie die optische Datenspeicherung interessant.

2.3 Elektrooptische Eigenschaften und deren Anwendung

Die Möglichkeit der vielfältigen technischen Anwendung verdanken Flüssigkristalle der Fähigkeit, sich in elektrischen Feldern parallel zu den elektrischen Feldlinien auszurichten. Die Orientierungsgeometrie der Moleküle wird üblicherweise über die Dielektrizitätskonstante formuliert. Sie stellt ein Maß für die Wechselwirkung eines elektrischen Feldes mit den Ladungsträgern eines Moleküls dar. Im Falle der Flüssigkris-

talle wird die parallele Ausrichtung der Moleküle (Direktor \mathbf{n}) zum elektrischen Feld durch die Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{||}$, die senkrechte Ausrichtung durch ϵ_{\perp} wiedergegeben. Die Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten ist dann:

$$\text{Gl. 2-2} \quad \Delta \epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$$

Dreht sich nun der Direktor der Flüssigkristalle parallel zur Feldrichtung, nachdem das Feld eingeschaltet wurde, ist $\Delta \epsilon > 0$. Diese Erscheinung wird auch Fréedericksz-Effekt genannt, der dieses Verhalten in einem Magnetfeld entdeckte /83/. Der umgekehrte Effekt $\Delta \epsilon < 0$, wenn sich also der Direktor senkrecht zur Feldrichtung dreht, wird DAP-Effekt (**D**eformation **a**ufrechtstehender **P**hasen) genannt.

Damit sich die Moleküle innerhalb eines Feldes ausrichten können, muß eine bestimmte Schwellenspannung überschritten werden. Diese ist gewöhnlich sehr klein und beträgt nur wenige Volt (1 – 5 V).

Die Eigenschaft der Orientierung in elektrischen Feldern führte zur Entwicklung der Flüssigkristall Displays oder auch LCD's („Liquid Crystal Display“). Nach Einführung der ersten Displays Ende der 60'er Jahre entwickelten Schadt und Helfrich 1971 die erste Flüssigkristall-Zelle, die für eine breite Anwendung nutzbar war /10/. Es handelte sich hierbei um die sogenannte TN-Zelle (Twisted Nematic Cell). Sie besteht im wesentlichen aus zwei Glasplatten, die auf der Innenseite mit transparenten Elektroden (Zinn- oder Indiumoxid) versehen sind. Auf diese Elektroden wird ein Polymerfilm aufgebracht, in dem durch Reiben eine kaum merkbare Riefenstruktur erzeugt wird. Die beiden Glasplatten befinden sich zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren, die meist als Folien auf die Zellwände aufgeklebt werden. Zwischen die Elektroden wird eine nematische, flüssigkristalline Substanz eingebracht. Die Flüssigkristalle besitzen nun die Eigenschaft, daß sie sich parallel zu den Riefen auf der Polymeroberfläche orientieren. Das besondere Merkmal dieser Zelle besteht aber nun darin, daß die Reiberichtung der beiden Elektroden um 90° verdreht ist. Die Moleküle folgen dieser Reiberichtung derart, daß eine Verdrillung innerhalb der Zelle erfolgt. Tritt nun ein linear polarisierter Lichtstrahl durch die Zelle hindurch, so wird die Schwingungsebene des Strahls ebenfalls um 90° gedreht, wie es vorher schon bei dem „waveguiding –

Effekt“ beschrieben wurde. In diesem abgeschalteten Zustand erscheint daher die Zelle hell. Durch die Verdrillung erhält man eine Art „cholesterische“ Ausrichtung und somit eine helixartige Überstruktur. Beim Überschreiten der Schwellenspannung „entwindet“ sich die Helix und durch das Anlegen eines geringen Stromes an die Elektroden orientieren sich demnach die Moleküle parallel zur elektrischen Feldrichtung. Der waveguiding Effekt verschwindet und die Zelle erscheint dunkel, da durch die gekreuzten Polarisatoren kein Licht durchgelassen wird. Die oberflächennahen Moleküle verbleiben sowohl im stromlosen als auch im geschalteten Zustand nahezu in ihrer ursprünglichen Position (Abb. 2.13) /5, 76/.

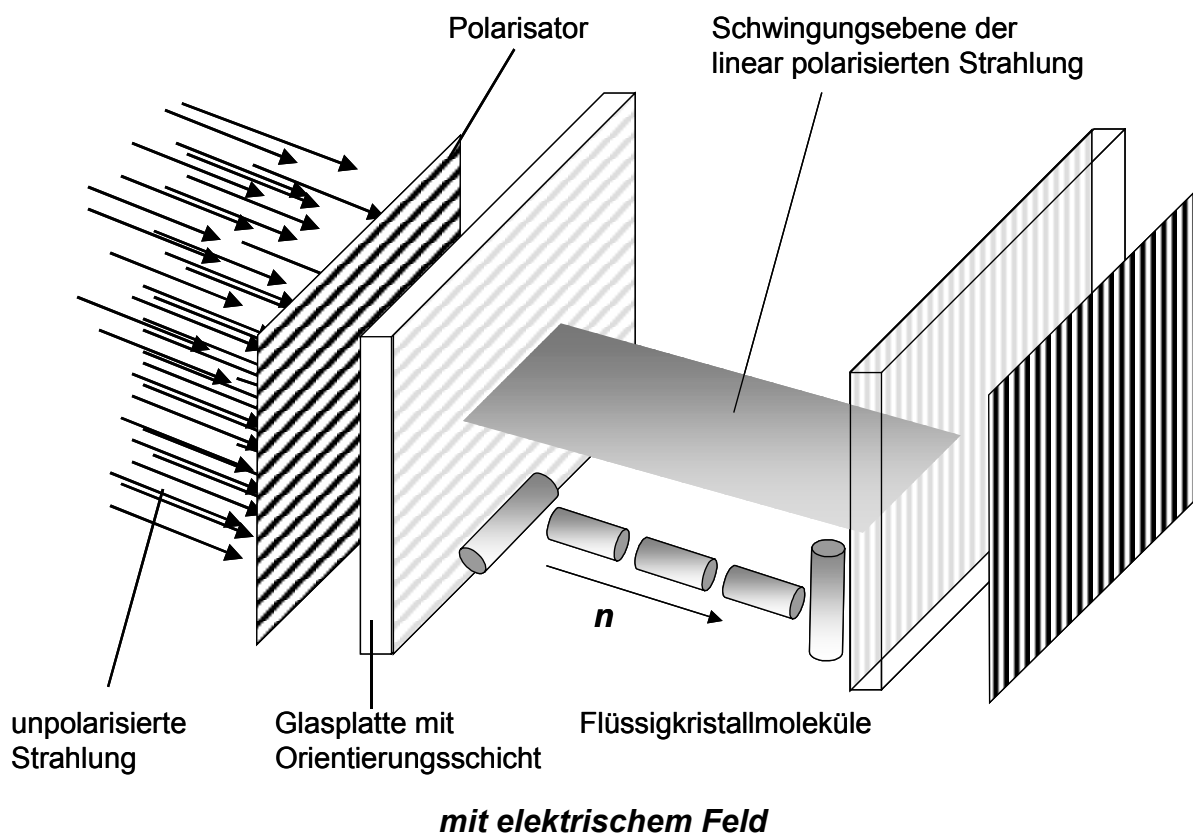
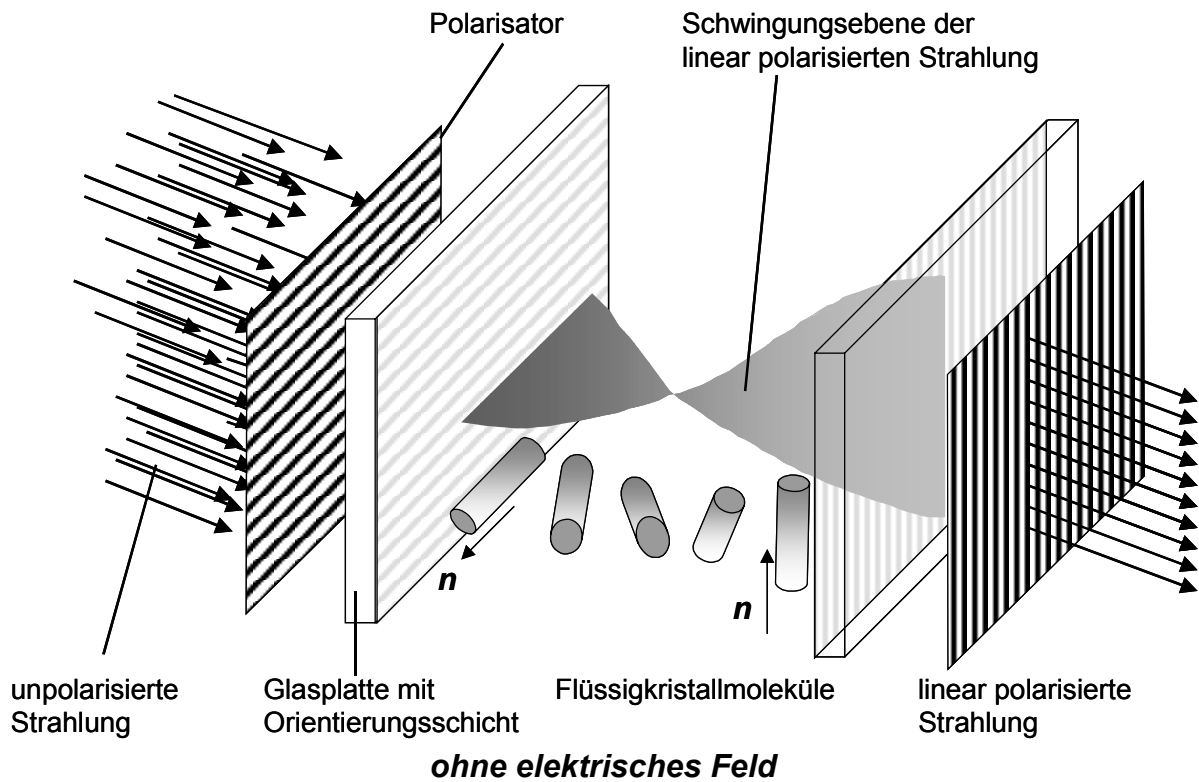


Abb. 2.13 Prinzip einer TN-Zelle mit Darstellung des „waveguiding-Effekts“, oben : stromlos, unten: mit eingeschaltetem Feld; Die oberflächennahen Moleküle bleiben in beiden Zuständen parallel zur Reiberichtung der beschichteten Oberfläche orientiert.

Der enorme Vorteil der TN-Zelle wurde schon eingangs erwähnt. Aufgrund des niedrigen Stromverbrauches und der daraus resultierenden leichten Handhabung gegenüber anderen Anzeigesystemen findet die TN-Zelle ihre Anwendung in Armbanduhren, Messinstrumenten und Automobilanzeigen, um nur einige zu nennen. Nachteile dieser Zelle ist eine starke Blickwinkelabhängigkeit. Darunter versteht man den Umstand, daß die Anzeige bei einer seitlichen Betrachtung ab einem bestimmten Winkel nicht mehr zu sehen ist. Bei einer Standard-TN-Zelle beträgt dieser Winkel etwa 30° . Weitere Nachteile sind die Ansprechzeiten der Flüssigkristallmoleküle, die im Millisekundenbereich liegen und ein relativ flacher Schwellenwertverlauf. Die Ursache für die Blickwinkelabhängigkeit der Zellen liegt in der Existenz oberflächennaher Moleküle, die sich im Gegensatz zu denen im Zellinneren im geschalteten Zustand nicht parallel zum angelegten elektrischen Feld orientieren. Diese Moleküle liegen außerdem mit ihrer Längsachse in einem bestimmten Winkel (Inklinationswinkel) zur Oberfläche. Betrachtet man nun eine Flüssigkristallanzeige in Richtung der optischen Achse dieser oberflächennahen Moleküle, kommt es zur Kontrastumkehr und zu ihrer Unlesbarkeit [5, 13, 14, 18].

Modifizierte Formen der TN-Zelle, stellen die STN- bzw. SBE-Zelle (**S**uper **T**wisted **N**ematic, **S**upertwisted **B**irefringent **E**ffect) dar [134]. Der einzige Unterschied zur TN-Zelle besteht in der Verdrillung der Moleküle. In einer solchen Zelle werden die Reibrichtungen, je nach Anwendung, um $210\text{--}270^\circ$ verdreht. Ein solcher „überdrehter Zustand“ wäre jedoch instabil, da die Vorzugsrichtung n nicht von $-n$ unterscheidbar ist. Wenn man z.B. einen Drehwinkel von 240° einstellt, würde sich der Direktor bei der Relaxation in den energetisch günstigeren Zustand von 60° drehen. Daher setzt man in der Praxis den Flüssigkristallen chirale Stoff, sogenannte „Dopanten“, zu, die für eine definierte Richtung der Moleküle sorgen. Sowohl die Orientierung, als auch die Relaxation erfolgen somit in einer bestimmten Drehrichtung [5].

Durch diese Möglichkeit der Ausrichtung erhält man deutlich bessere Schwellenwertverläufe als bei der Standard-TN-Zelle. Zudem erhält man auf diese Weise eine Blickwinkelabhängigkeit von ca. 80° . In der Abb. 2.14 sind die prinzipiellen Verläufe als Durchlässigkeit in Abhängigkeit der angelegten Spannung dargestellt.

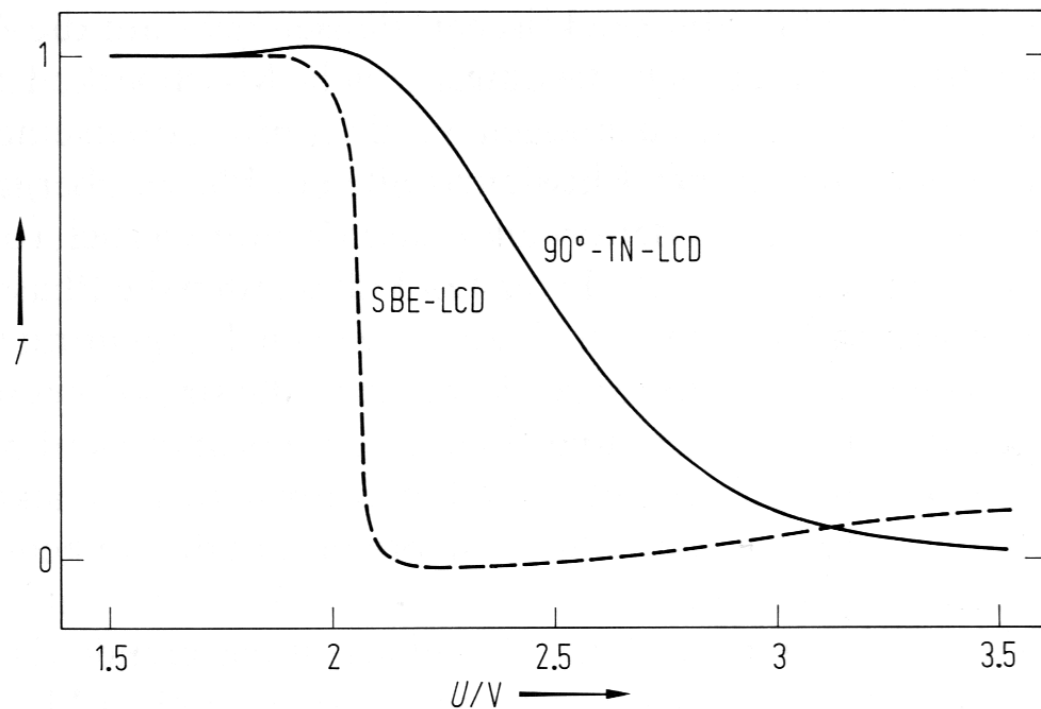


Abb. 2.14 Schwellenwertverläufe (mit T = durchgelassene Strahlung und U/V = Spannung in Volt) einer TN- bzw. SBE-Zelle (Supertwisted Birefringent Effect) /134/.

Für die Anwendung als Großbildschirmanzeigen ist ein möglichst scharfer Schwellenwertverlauf erwünscht. In den vielen Reihen und Spalten eines Displays können nämlich die Unterschiede in den Voltstärken beider Schaltungszustände sehr gering ausfallen. Für große Anzeigen ist daher die TN-Zelle nicht geeignet. Zudem wirkt sich eine gute Schwellenwertcharakteristik günstig auf den Kontrast aus. Dieser liegt bei der herkömmlichen TN-Zelle bei ca. 4:1 gegenüber einem Kontrastverhältnis von etwa 8:1 bei der STN-Zelle. Das Kontrastverhältnis gibt an, inwieweit ein weißes Pixel heller erscheint als ein schwarzes Pixel. Notwendig für das menschliche Auge ist ein Verhältnis von ca. 7:1.

Obwohl für größere Anzeigen die STN-Zelle Vorteile besitzt, hat eine größere Verdrehung auch Nachteile. Die Schaltzeiten sind langsamer und da ein Teil des „waveguiding“-Effektes verloren geht, wird die Anzeige farbig. Aus diesem Grund können mit üblichen STN-Zellen keine FarbdDisplays hergestellt werden, da eine Anzeige mit einem schwarzen und einem weißen Zustand dafür erforderlich ist. Daher sind heutzutage sogenannte DSTN-Zellen (**D**ouble **S**uper **T**wisted **N**ematic) üblich, die das Licht unverfälscht durchlassen. Dabei handelt es sich um ein Sandwich mit zwei übereinandergelagerten Flüssigkristall – Schichten, die um einen bestimmten Betrag

verdreht sind. Dadurch wird der störende Farbeffekt kompensiert /20/. Nachteile hierbei sind allerdings höhere Kosten und schwierigere Herstellung, sowie ein größeres Gewicht /5, 130/.

Der Fortschritt in der Display - Technik führte schließlich zur Entwicklung der FSTN – bzw. TSTN – und den FLC - Zellen (**F**ilm **S**uper **T**wisted **N**ematic – bzw. **T**riple **S**uper **T**wisted **N**ematic Cell, **F**erroelectric **L**iquid **C**rystal Cell) /131/. Die Bezeichnungen der FSTN- und TSTN – Zellen kennzeichnen bereits, daß es sich hierbei um Modifikationen der Standard – STN –Zelle handelt. Diese STN-Zellen sind zusätzlich mit einer speziellen doppelbrechenden Polymerfolie versehen /21/. Dadurch erreicht man Kontrastverhältnisse von bis zu 15 : 1.

Die FLC – Anzeigen dagegen basieren, wie bereits erwähnt, auf einem anderen Orientierungsprozess. Während sich die nematischen Flüssigkristalle parallel zum elektrischen Feld ausrichten, verbleiben die ferroelektrischen Moleküle parallel zur Elektrodenoberfläche. Der Polarisationsvektor steht sowohl im aus- als auch im eingeschalteten Zustand senkrecht zur Zellwand. Die Moleküle nehmen je nach Feldpolarität eine bestimmte Position relativ zur Schichtennormalen z ein (Abb. 2.6 und Abb. 2.7). Da bei den Ferroelektrika eine helixartige Überstruktur vorliegt, würden sich die spontanen Polarisierungen der einzelnen Schichten (s. Abb. 2.4) makroskopisch zu null mitteln. Daher erfordert die Konstruktion einer solchen Zelle die Zerstörung der Helix um eine einheitliche Polarisierung zu gewährleisten. Eine solche Zelle wurde von Clark und Lagerwall 1980 entwickelt /19/. Dieses Zellkonzept wurde als SSFLC (**S**urface **S**tabilized **F**erroelectric **L**iquid **C**rystal) bezeichnet (Abb. 2.15). Der Vorteil dieser Zellen liegt in den Schaltzeiten, die ca. 10 μ s betragen, einer geringen Blickwinkelabhängigkeit, sowie im Kontrastverhältnis, das bei ca. 40:1 liegt. Die geringe Blickwinkelabhängigkeit ist hierbei auf die parallele Ausrichtung der Moleküle zu den Elektrodenoberflächen zurückzuführen. Im Gegensatz zur TN-Zelle, tritt hierbei kein Inklinationswinkel zur Oberfläche auf. Diese Parallelität innerhalb der Zelle bleibt auch während des Polungsvorganges erhalten, weshalb man diesen Vorgang auch „in plane – switching“ (IPS) nennt.

Die Nachteile dieser Zellen liegen in der starken Temperaturabhängigkeit und der schwierigeren Produktion der geringen Flüssigkristallschichtdicke von ein bis zwei Mikrometern.

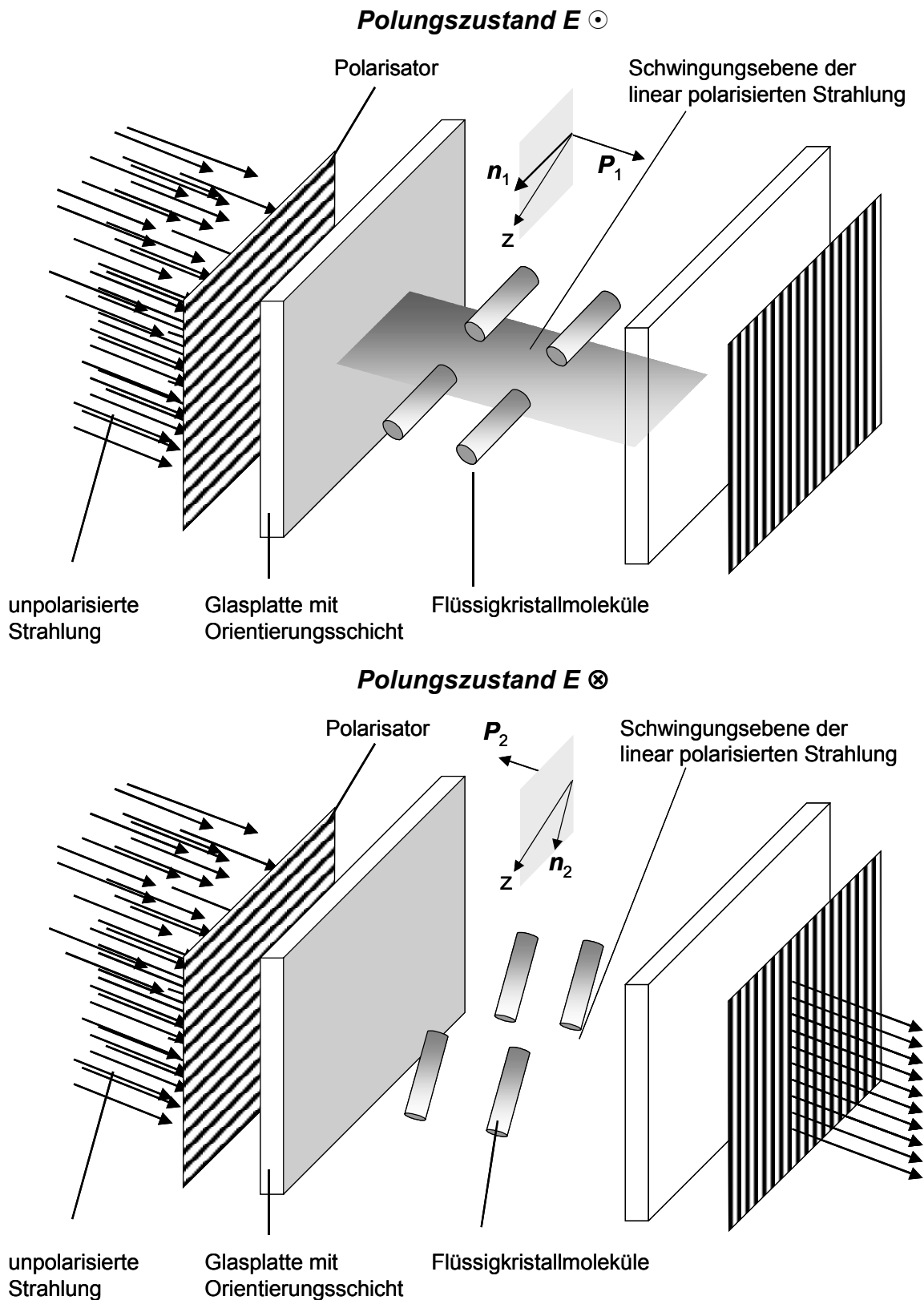


Abb. 2.15 Schematisierte Darstellung einer SSFLC-Zelle in den beiden Polungszuständen /5/

Die Ansteuerung der Zellen erfolgt über zwei Arten, nämlich als Aktiv- bzw. Passiv Matrix-Display. Bei den ersten Displays wurde ein Bild mittels 640 horizontaler und 480 vertikaler Elektrodenbahnen (Auflösung von 640 x 480) aufgebaut. An jedem Kreuzungspunkt der Elektroden, können dann die einzelnen Bildpunkte (Pixel) angesprochen werden, wenn eine Spannung an dem entsprechenden Zeilen/Spalten – Paar angelegt wird. Da die Spannung jedoch an der gesamten Spalte bzw. Zeile anliegt, sorgt die entstehende „Streuspannung“ für eine erhebliche Kontrastverschlechterung. Zudem sind diese Passiv-Displays ziemlich träge, da die Ansprechzeit bei etwa 200 ms liegt. Das führte zum bekannten „Wischeffekt“, wenn z.B. der Mauszeiger über die Anzeige geführt wird.

Bei den Aktiv-Displays, die auch unter dem Namen TFT-Bildschirme (**T**hin **F**ilm **T**ransistor) bekannt sind, wird jedes einzelne Pixel durch einen einzelnen Transistor (bei der **Metal Insulator Metal** – Technik ist es eine Diode) angesteuert, der mit einer Dünnschichttechnik auf die Glasplatten der Zelle aufgebracht wird. Der Transistor regelt die Stärke und Dauer des elektrischen Feldes. Streuspannungen werden vermieden und da die Ansteuerung um ein Vielfaches schneller ist, können Flüssigkristalle mit höherer Ansprechzeit eingesetzt werden. Daher werden solche Anzeigen auch in den Bereichen verwendet, in denen schnelle Bildwechsel notwendig sind. Mit dieser Technik erhält man Bildschirme mit hohen Kontrastverhältnissen /5/.

Die Nachteile der TFT-Bildschirme sind in der anspruchsvollen Herstellung zu sehen. Bei einer mittleren Auflösung von 800 x 600 Pixel benötigt man 480000 Transistoren zur Ansteuerung der einzelnen Bildpunkte. Dazu kommen zusätzliche Transistoren für vorgelagerte Farbfilter. Fällt ein Transistor aus, bleibt die entsprechende Stelle blind und der Monitor ist somit nicht brauchbar. In der Fertigung hat man daher eine hohe Ausschussquote, die neben den schon hohen Kosten für den Produktionsaufwand für weitere Nachteile sorgt.

Neben den dargestellten Flüssigkristallanzeigen existiert eine große Anzahl weiterer Konzeptionen, wie z.B. die verschiedenen Variationen der sogenannten Heilmeyer-Displays, die Guest-Host Effekte ausnutzen /80-82/.

Zukünftige Entwicklungen in der Display-Technik haben die Optimierung von Kontrast, Auflösung und Ansprechverhalten der Flüssigkristalle zum Ziel. Desweiteren ist abzusehen, daß in Zukunft für die lichtschwächenden Polarisationsfilter alternative Wege gefunden werden und die gebräuchliche Oberflächenbehandlung zur Ausrichtung der Moleküle durch andere Vorbehandlungen oder neue Beschichtungen ersetzt wird.

3 ATR – Spektroskopie

Eine der Methoden, die im Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung der Flüssigkristalle benutzt wurde, ist die sogenannte ATR-Spektroskopie (Attenuated Total Reflection = Abgeschwächte Totalreflexion). Die ATR-Spektroskopie wurde im Jahre 1960 von Harrick und Fahrenfort [22, 23] eingeführt, mit der die Untersuchung von Oberflächen mit relativ wenig Aufwand möglich wurde. Der Vorteil dieser Methode ist, daß sie im Gegensatz zu anderen Techniken zerstörungsfrei arbeitet, molekulare Informationen einfacher erhalten werden und eine geringere apparative Ausstattung gegenüber konkurrierenden Methoden erfordert.

3.1 Totalreflexion

Beim Übergang einer elektromagnetischen Welle von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium ($n_1 > n_2$) treten Brechungs- oder Reflexionseffekte auf. Erfolgt der Lichteinfall aus dem optisch dichteren Medium (n_1) mit einem Einfallswinkel Θ zur Grenzflächennormalen, so wird der Lichtstrahl im optisch dünneren Medium (n_2) von der Normalen weggebrochen und zwar umso stärker, je größer Θ ist. Ab einem bestimmten Grenzwinkel Θ_c tritt das Licht streifend, d.h. parallel zur Grenzfläche aus. Wird dieser Grenzwinkel überschritten, ist der Übergang in das dünnere Medium nicht mehr möglich und es kommt zum Phänomen der Totalreflexion (Kepler, 1611, s. Abb. 3.2). Diesen Grenzwinkel bezeichnet man als kritischen Winkel, sodaß aus dem **Snellius'schen Gesetz** folgt [129] :

$$\text{Gl. 3-1} \quad \sin \Theta_c = \frac{n_2}{n_1}$$

Hierbei sind n_1 und n_2 die Brechungsindizes des optisch dichteren bzw. dünneren Mediums.

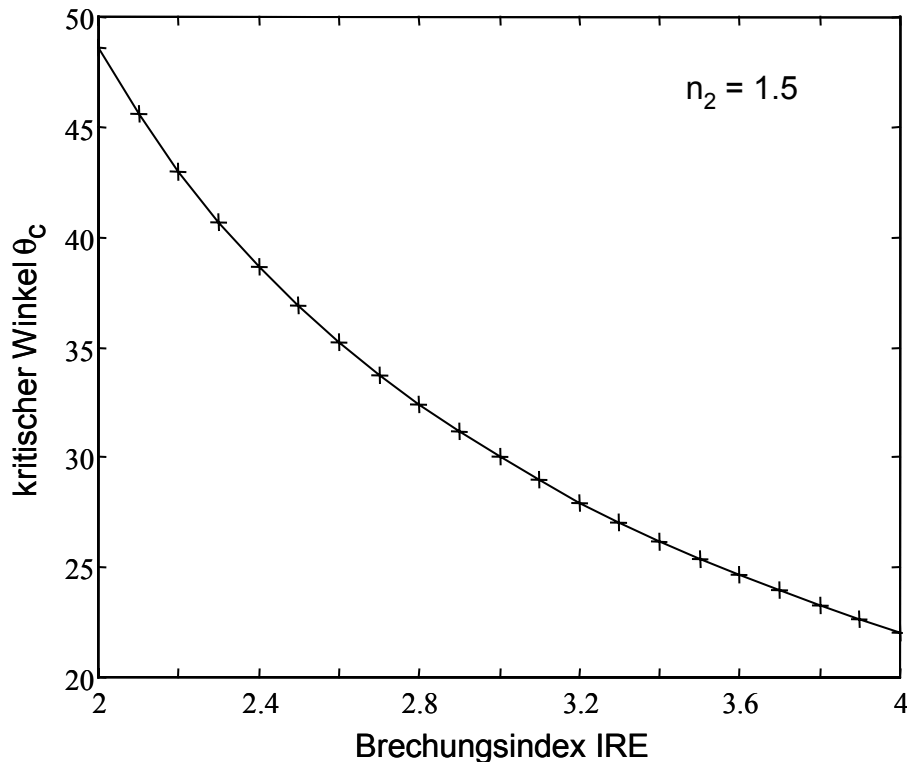


Abb. 3.1 Abhängigkeit des kritischen Winkels vom Brechungsindex des IRE (n_1)

In der ATR – Spektroskopie bezeichnet man das dichtere Medium auch als „Internal Reflection Element“ (IRE). Der Einfallswinkel der Strahlung entspricht dem Winkel, der zwischen der Flächennormalen und der Ausbreitungsrichtung des Strahles gemessen wird. Bei linear polarisierter Strahlung unterscheidet man prinzipiell zwischen zwei Arten, nämlich zwischen **p-polarisierter** und **s-polarisierter Strahlung** (von parallel und senkrecht). Im angelsächsischen Sprachraum dagegen, bezeichnet man die beiden Polarisationsarten auch gemäß der Stellung des elektrischen und magnetischen Feldvektors zur Einfallsebene als „**Transverse Electric**“ (TE = s-Polarisation) bzw. „**Transverse Magnetic**“ (TM = p-Polarisation). Bei der p-polarisierten Strahlung, verläuft der **E**-Vektor des einfallenden Strahles parallel zur Einfallsebene, die durch einfallenden und reflektierten Strahl aufgespannt wird. Der **E**-Vektor der s-polarisierten Strahlung steht entsprechend senkrecht zu dieser Einfallsebene (Abb. 3.2).

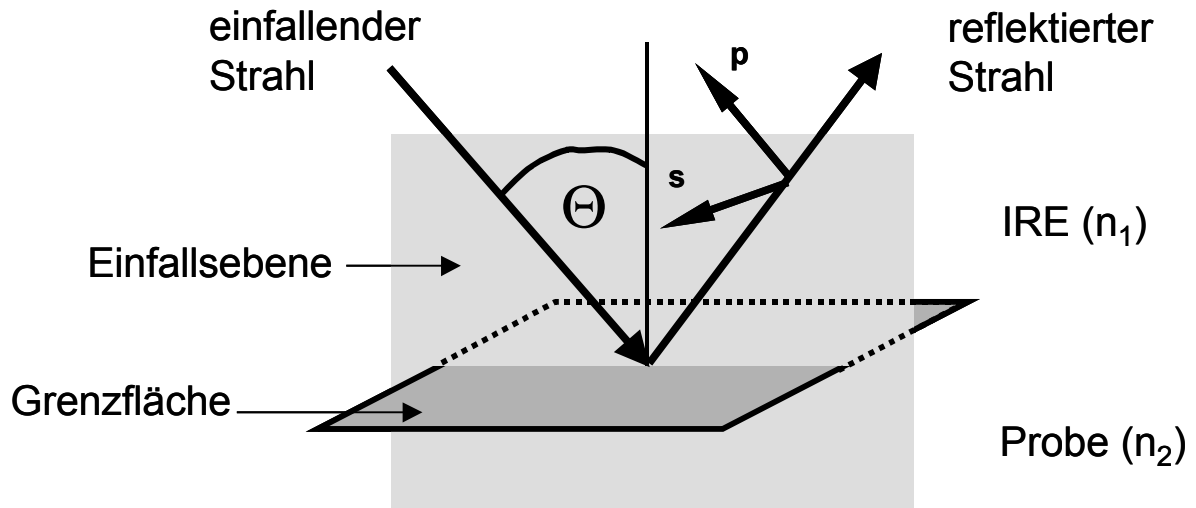


Abb. 3.2 Schematische Darstellung der Totalreflexion ($\Theta > \Theta_c$)

3.2 Die evaneszente Welle

Schon 1890 wurde von Otto Wiener in einem Experiment beobachtet, daß sich bei Lichtwellen, die an einer Spiegeloberfläche reflektiert werden, eine stehende Welle ausbildet, die durch die Interferenz der einfallenden und reflektierten Wellen entsteht (Abb. 3.3) /24-26/.

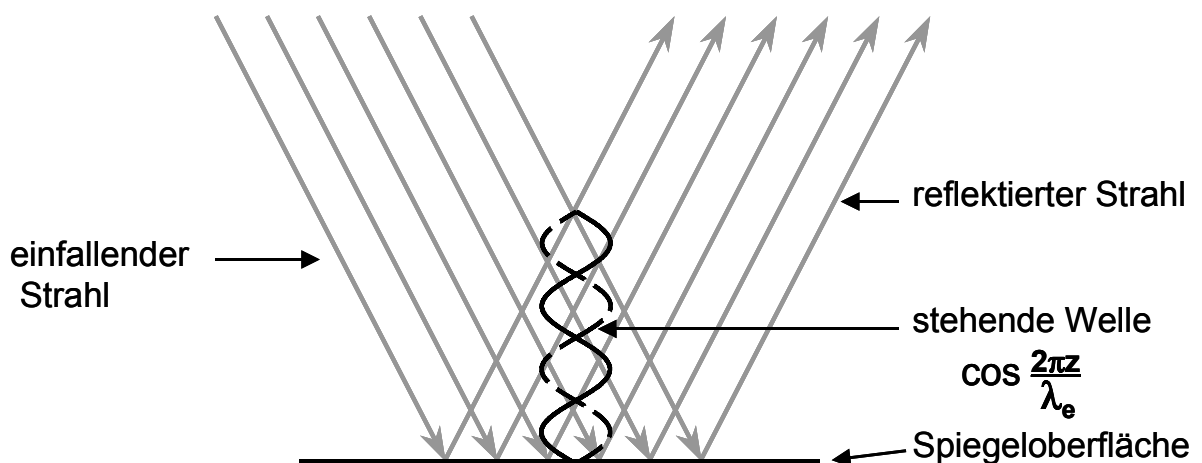


Abb. 3.3 Entstehung einer stehenden Welle durch Reflexion an einer Spiegeloberfläche

Während der Strahl an dem Spiegel reflektiert wird, dringt eine stark gedämpfte Welle mit einer Eindringtiefe d_p von weniger als 100 nm in das Metall ein. An der Metall-

oberfläche muß sich, aufgrund der hohen Leitfähigkeit des Metalls, ein Knoten der interferierenden Wellen befinden. Die Feldstärke der stehenden Welle entspricht in diesem Fall $E=0$ und eine starke Wechselwirkung mit einem Medium an der Oberfläche ist nicht mehr möglich /27/. Findet die Totalreflexion nicht an einer Metalloberfläche statt, ist die Eindringtiefe der Welle größer. Sie beträgt etwa das Vierfache der Wellenlänge der Strahlung /29/.

Die ATR-Spektroskopie beruht nun auf der Existenz dieser elektromagnetischen Welle, die bei Totalreflexion in ein angrenzendes, optisch dünneres Medium eindringt. Sie ist nicht transversal und besitzt elektrische Feldkomponenten in allen drei Raumrichtungen. Die Welle pflanzt sich in diesem Medium in z-Richtung fort und wird in diesem exponentiell gedämpft. Daher bezeichnet man sie auch als abklingende oder evaneszente Welle. Mit der Welle findet kein Energietransport in x-Richtung, also der Ausbreitungsrichtung der Strahlung statt. Das erscheint auch logisch, da sonst die Lichtwelle bei jeder Reflexion an Intensität verlieren würde. In einem solchen Fall könnte man natürlich nicht mehr von einer Totalreflexion sprechen. Sobald sich jedoch die Welle in einem absorbierenden Medium ausbreiten kann, wird ihr Energie entzogen und damit die reflektierte Welle geschwächt. Es kommt zur abgeschwächten Totalreflexion, dem ATR-Effekt /31/.

Wie schon eingangs erwähnt, nimmt die Feldamplitude exponentiell mit dem Abstand von der Oberfläche ab und kann über

$$\text{Gl. 3-2} \quad E = E_0 e^{-\gamma z}$$

mit

$$\text{Gl. 3-3} \quad \gamma = \frac{2\pi}{\lambda_1} \sqrt{(\sin^2 \theta - n_{21}^2)} \quad ; \quad n_{21} = \frac{n_2}{n_1} \quad ; \quad \lambda_1 = \frac{\lambda}{n_1}$$

berechnet werden, wobei n_1 und n_2 das optisch dichtere bzw. dünnere Medium darstellen (siehe Abb. 3.4). E_0 kennzeichnet die Feldstärke in der Grenzfläche, E die Feldstärke im Abstand z von der Grenzfläche.

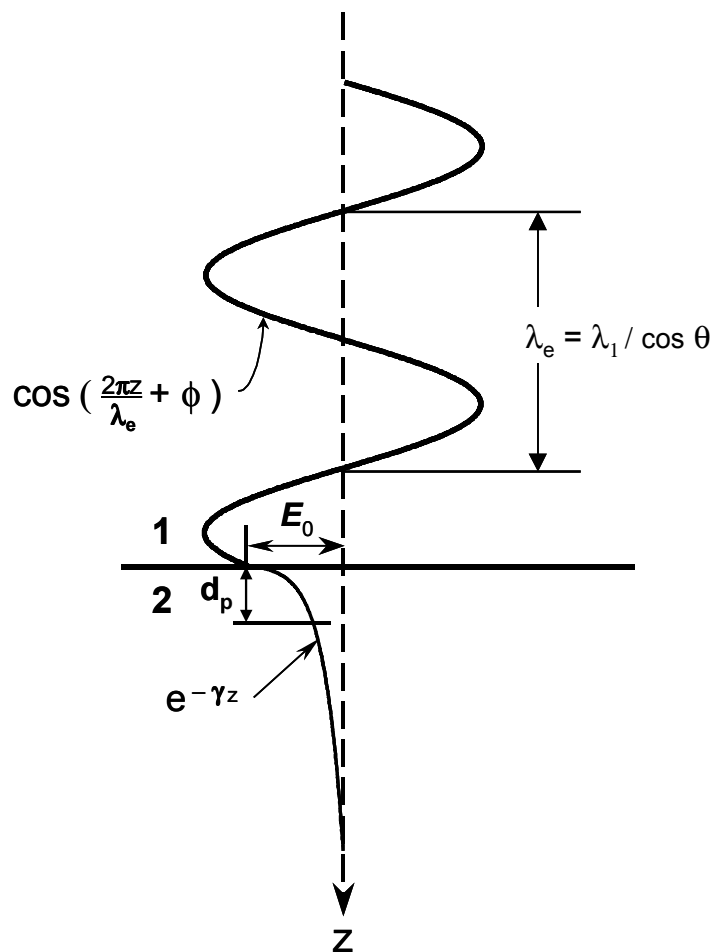


Abb. 3.4 Feldamplitude der stehenden Welle bei Totalreflexion und exponentieller Verlauf der evaneszenten Welle im optisch dünneren Medium /27/

Die evaneszente Welle besitzt die Frequenz der einfallenden Welle, hat aber eine unendliche Wellenlänge ($\lambda_e = \lambda_1 / \cos \theta$). Anders als bei der normalen Lichtbrechung, ist mit dem Eindringen der evaneszenten Welle in das optisch dünnere Medium im zeitlichen Mittel kein Energietransport verbunden. Die evaneszente Welle stellt vielmehr eine Oberflächenwelle dar, die sich parallel zur Einfallsebene fortpflanzt. Das Eindringen in das optisch dünnere Medium erklärt man sich durch Beugung an der Grenzfläche beider Medien /29/. Dabei gelangt an der Reflexionsstelle etwas Energie in das zweite Medium, die an der Austrittsstelle der Welle wieder in das erste Medium übergeht (Abb. 3.5).

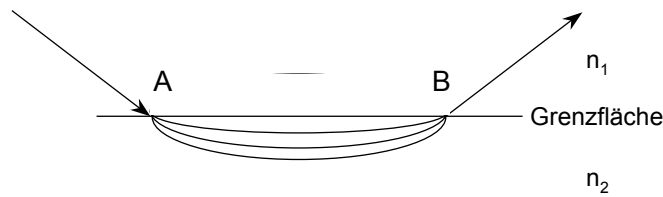


Abb. 3.5 Oberflächenwelle und Strahlversetzung (Goos-Hänchen-Effekt) /71/

Wie man anhand der Abb. 3.5 auch entnehmen kann, ist mit dem Energietransport entlang der Grenzfläche eine Versetzung des Strahles verbunden. In einem eleganten Experiment wurde dieser Effekt von F. Goos und H. Hänchen nachgewiesen und nach ihnen benannt /71/.

Die Eindringtiefe ist abhängig von der Feldamplitude E_0 an der Grenzfläche (Abb. 3.4). Die Feldamplituden dagegen sind abhängig von der Polarisationsrichtung und dem Einfallswinkel der einfallenden Strahlung sowie vom Brechungsindexunterschied der benachbarten Medien (n_1 und n_2).

Die Berechnung der **Feldamplituden** (E_{\parallel} und E_{\perp}) für parallele bzw. senkrechte Polarisation des einfallenden Lichtes erfolgt anhand der Gleichungen Gl. 3-4 – Gl. 3-7 /27, 31/.

Gl. 3-4

$$E_{y0} = \frac{2 \cos \theta}{\sqrt{1 - n_{21}^2}}$$

Gl. 3-5

$$E_{x0} = \frac{2 \sqrt{\sin^2 \theta - n_{21}^2} \cos \theta}{\sqrt{1 - n_{21}^2} \sqrt{(1 + n_{21}^2) \sin^2 \theta - n_{21}^2}}$$

Gl. 3-6

$$E_{z0} = \frac{2 \sin^2 \theta \cos \theta}{\sqrt{1 - n_{21}^2} \sqrt{(1 + n_{21}^2) \sin^2 \theta - n_{21}^2}}$$

Gl. 3-7

$$E_{\parallel} = \sqrt{|E_{x0}|^2 + |E_{z0}|^2}$$

In der nachfolgenden Grafik sind die Intensitätsverläufe der Feldamplituden an der Grenzfläche in Abhängigkeit vom Einfallswinkel wiedergegeben.

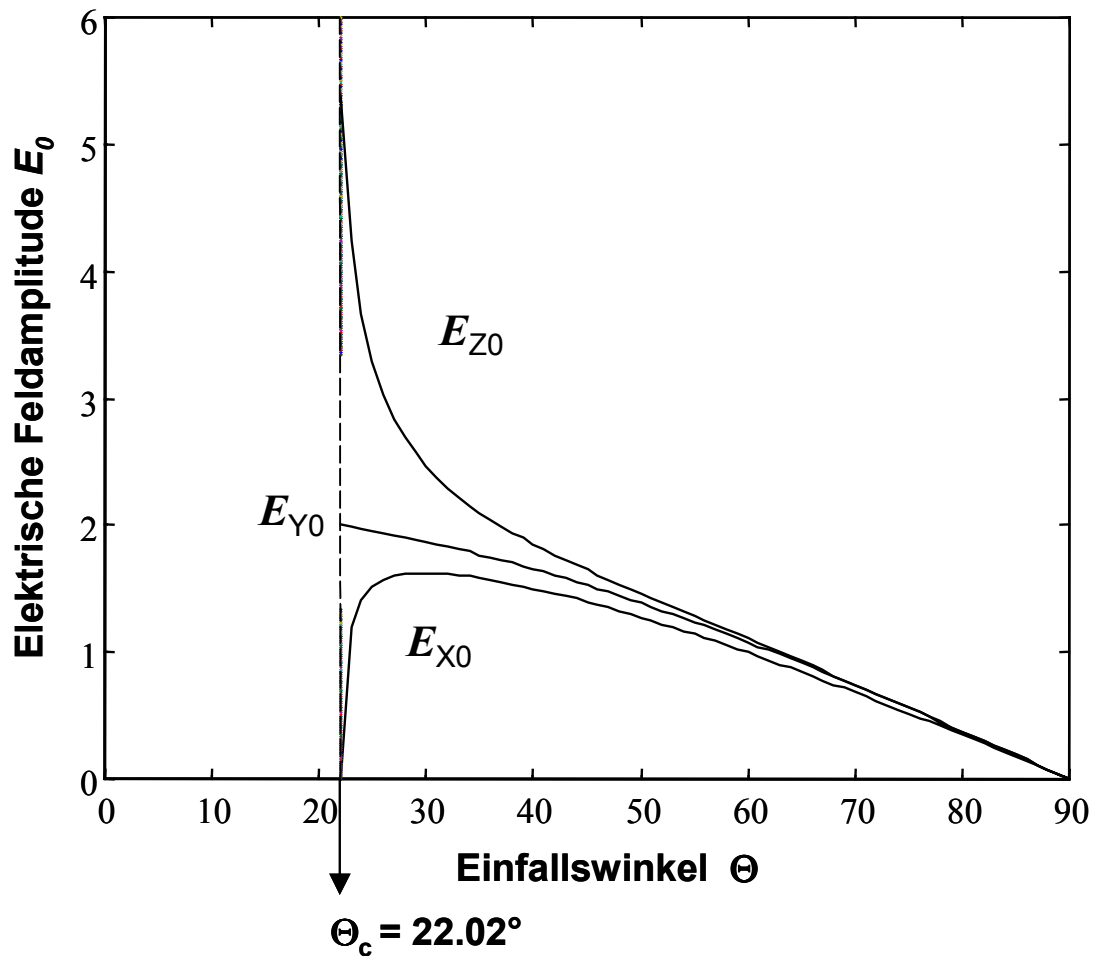


Abb. 3.6 Amplituden der drei elektrischen Feldkomponenten ($n_1=4.0$, $n_2=1.5$) als Funktion des Einfallswinkels

3.2.1 Eindringtiefe der evaneszenten Welle

Wie schon im vorigen Kapitel erwähnt wurde, dringt bei der Totalreflexion eine elektromagnetische Welle in das optisch dünnere Medium ein. Die Intensität dieser Welle nimmt in Abhängigkeit von der Eindringtiefe exponentiell ab. Sie besitzt demnach eine definierte Eindringtiefe, die in etwa die vierfache Wellenlänge der einfallenden Strahlung beträgt. Harrick /24/ definierte diese Eindringtiefe („**depth of penetration**“) als die Tiefe, bei der die Feldamplitude auf den $1/e$ – ten Teil ihres Wertes in der Grenzfläche abgefallen ist.

Unter Berücksichtigung von Gl. 3-2 erhält man für die **Eindringtiefe** $z=d_p=1/\gamma$ und somit für d_p

Gl. 3-8

$$d_p = \frac{\lambda_1}{2\pi \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}$$

Diese Eindringtiefe ist jedoch willkürlich, denn die Amplitude des Feldes beträgt bei dieser Tiefe noch ca. 37 % der Intensität an der Grenzfläche [31]. Die tatsächliche Eindringtiefe ist aber größer als d_p . Mirabella [31] ermittelte für die maximale Eindringtiefe einen Wert von 3 d_p . Den größten Teil der Information erhält man jedoch aus dem Bereich in dem die Intensität der evaneszenten Welle am stärksten ist, d.h. aus den grenzflächennahen Schichten.

Wie man der Gleichung Gl. 3-8 und den beiden nachfolgenden Grafiken entnehmen kann, nimmt d_p mit zunehmendem Einfallswinkel θ und zunehmender Wellenlänge λ bzw. abnehmendem Brechungsindexverhältnis n_2/n_1 ab (Abb. 3.7 und Abb. 3.8).

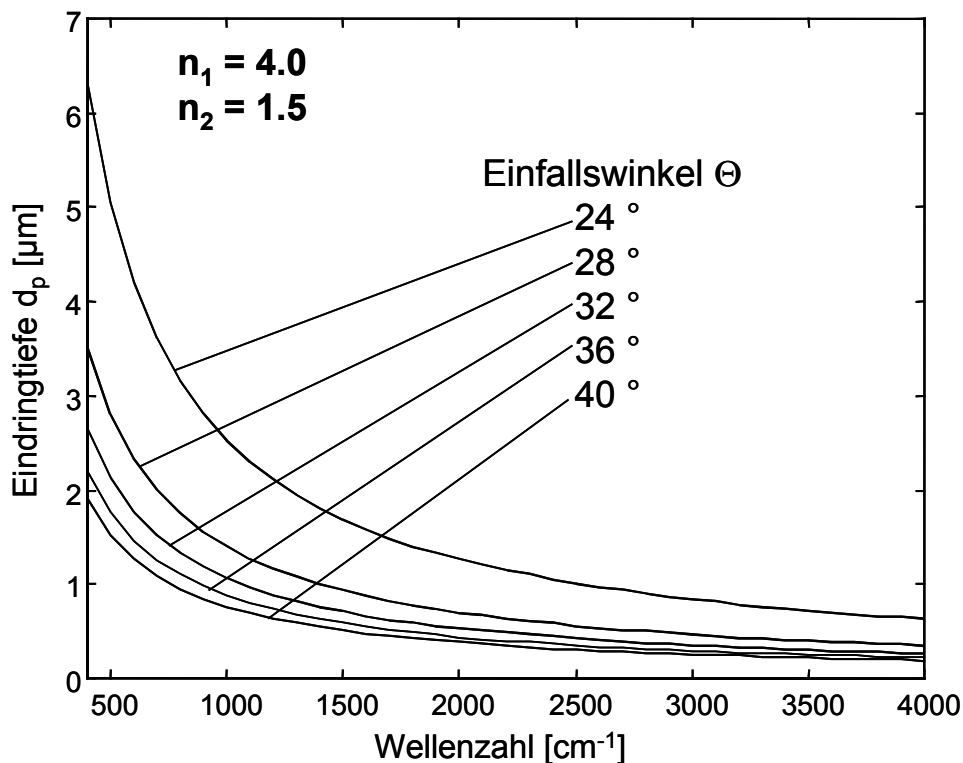


Abb. 3.7 Eindringtiefe d_p in Abhängigkeit des Einfallswinkels θ ($n_1 = 4.0$, $n_2 = 1.5$)

In Abb. 3.8 ist die Eindringtiefe in Abhängigkeit des eingesetzten Reflexionselementes für einen Einfallswinkel von 60° dargestellt.

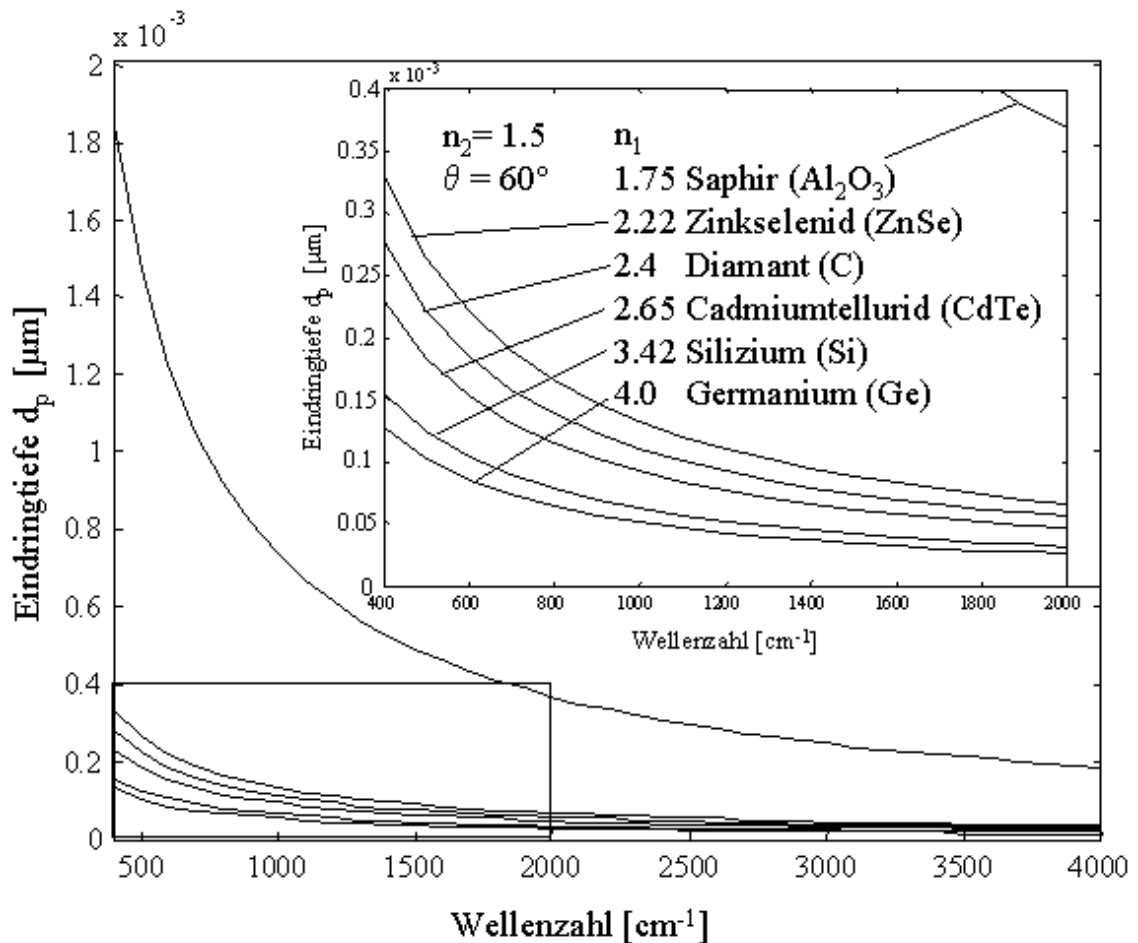


Abb. 3.8 Eindringtiefe d_p für verschiedene IRE – Materialien (n_1) für $\theta = 60^\circ$ und $n_2 = 1.5$

3.3 Absorbierende Medien

Die obigen Ausführungen bezogen sich bisher nur auf den Fall der Totalreflexion. Der beispielhaft verwendete Wert für den Brechungsindex einer Substanz ($n_2 = 1.5$) diente zur Berechnung der einzelnen Funktionen, um die Zusammenhänge zwischen Brechungsindexunterschied, Einfallswinkel, Eindringtiefe und Stärke der evaneszenten Welle zu demonstrieren.

Bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel wurde darauf hingewiesen, daß es zu einer Abschwächung der Totalreflexion kommt, wenn die evaneszente Welle mit einem

absorbierenden Medium wechselwirken kann. Dieser Fall tritt dann ein, wenn das Reflexionselement entweder in direkten Kontakt mit der Probe kommt, oder der Abstand zwischen IRE und Probe so gering ist, daß die evaneszente Welle „durchtunneln“ kann. Letzteres bezeichnet man als FTR (**F**rustrated **T**otal **R**eflection = behinderte Totalreflexion) /27/.

Liegt ein absorbierendes, optisch dünneres Medium vor, so betrachtet man den Intensitätsverlust des Lichtstrahles pro Reflexion in Bezug auf die Gesamtintensität und erhält den Reflexionsgrad R.

$$\text{Gl. 3-9} \quad R = \frac{I}{I_0}$$

Im Falle der Totalreflexion erhielte man folgerichtig für $I = I_0$ eine **Reflektivität** von 1. Die Intensität I entspricht dem jeweiligen Quadrat der Wellenamplitude, also $I = E^2$ und $I_0 = E_0^2$.

Für den Fall der Transmission mit einem absorbierenden Medium erhält man mit dem **Absorptionskoeffizienten** α (cm^{-1}) und der Probendicke d den Bruchteil des durchgelassenen Lichtes, den **Transmissionsgrad T**

$$\text{Gl. 3-10} \quad T = e^{-\alpha d}$$

und analog dazu für den Fall der abgeschwächten Totalreflexion den **Reflexionsgrad R**

$$\text{Gl. 3-11} \quad R = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d_e}$$

wobei man hierbei für die Probendicke d, die **effektive Probendicke** d_e einzusetzen hat und diese wie folgt definiert ist:

$$\text{Gl. 3-12} \quad d_e = \frac{n_2}{n_1 \cos \theta} \int_0^{\infty} E^2 dz$$

Mit Gl. 3-2 für die elektrische Feldamplitude erhält man nach Integration

$$\text{Gl. 3-13} \quad d_e = \frac{n_{21} E_0^2 d_p}{2 \cos \theta}$$

d_e entspricht dabei der Probendicke, die dieselbe Absorbanz in einem Transmissionsexperiment ergeben würde, welche man in einer ATR – Messung ermittelt /21/. Anhand der Gl. 3-13 erkennt man, daß die effektive Dicke durch vier Parameter bestimmt wird, nämlich durch die Eindringtiefe d_p (Gl. 3-8), die elektrische Feldstärke E_0 in der reflektierenden Grenzfläche (vgl. Gl. 3-5), die Probenfläche $1/\cos \theta$ und das Brechungsindexverhältnis n_{21} .

Für schwache Absorber kann man Gl. 3-11 wie folgt formulieren /31, 40/,

$$\text{Gl. 3-14} \quad R \cong (1 - a)$$

mit dem Absorptionsparameter a . Man hat zu beachten, daß Gl. 3-11 bzw. Gl. 3-14 nur für eine Reflexion gültig sind. Für mehrere Reflexionen N potenziert man entsprechend (R^N).

Aus den Gleichungen Gl. 3-11 bzw. Gl. 3-14 folgt für den Absorptionsparameter a :

$$\text{Gl. 3-15} \quad a = \alpha d_e$$

Der Absorptionskoeffizient α ist mit dem **komplexen Brechungsindex n**

$$\text{Gl. 3-16} \quad \mathbf{n} = n(1 - ik)$$

mit $\sqrt{-1} = i$ über folgende Beziehung verknüpft:

$$\text{Gl. 3-17} \quad \alpha = \frac{4\pi n k}{\lambda}$$

Dabei ist k der sogenannte **Absorptionsindex** /32/. Die Einführung des komplexen Brechungsindex wird erforderlich, da durch das Lösen der Maxwell-Gleichungen für den Durchgang elektromagnetischer Wellen durch absorbierende Materie die Dielektrizitätskonstante ε in einigen Ausdrücken komplex wird und wegen der Maxwell'schen Beziehung

$$\text{Gl. 3-18} \quad \sqrt{\varepsilon} = n$$

ein entsprechender komplexer Ausdruck für den Brechungsindex erforderlich wird /29/.

Harrick /24/ war der erste, der eine Proportionalität zwischen dem Absorptionsparameter eines schwachen Absorbers und dem Produkt aus dem Absorptionskoeffizienten und dem evaneszenten elektrischen Feld vorstellte. Zusammen mit Gl. 3-12 und Gl. 3-15 erhält man

$$\text{Gl. 3-19} \quad a = \frac{\alpha n_2}{n_1 \cos \theta} \int_0^{\infty} E^2 dz$$

und nach Integration den entsprechenden Ausdruck wie in Gl. 3-13 multipliziert mit dem Absorptionskoeffizienten α .

$$\text{Gl. 3-20} \quad a = \frac{\alpha n_{21} E_0^2 d_p}{2 \cos \theta}$$

Für die jeweiligen Polarisationsrichtungen p bzw. s der elektrischen Feldamplituden (Gl. 3-5 bis Gl. 3-7) erhält man für die Intensitäten der Wellen folgende Ausdrücke /33/, die man dann entsprechend in Gleichung Gl. 3-15 bzw. Gl. 3-20 einsetzen kann:

$$\text{Gl. 3-21} \quad E_{0p}^2 = \frac{4(n_1 \cos \theta)^2}{(n_2 \cos \theta)^2 - n_1^2 \left[1 - \left(\frac{n_1 \sin \theta}{n_2} \right)^2 \right]}$$

$$\text{Gl. 3-22} \quad E_{0s}^2 = \frac{4(n_1 \cos \theta)^2}{n_1^2 - n_2^2}$$

Es wird nochmals betont, daß die hier gezeigten Beziehungen nur für schwach absorbierende Medien gelten, mit einer Schichtdicke, die viel größer als die Informationstiefe der evaneszenten Welle ($d \gg 3 d_p$) ist.

Es gibt jedoch neben dem soeben beschriebenen Fall noch eine andere Möglichkeit, die zu diskutieren ist. Wenn die Filmdicke des anliegenden Mediums sehr dünn ist ($d \ll 3 d_p$), kann die elektromagnetische Welle in ein weiteres, benachbartes, absorbierende Medium (n_3) übergehen. Dabei stellte man fest, daß der dünne Film (n_2) keinen Einfluß auf die Feldstärke ausübt /27, 31/, sondern das danach angrenzende Medium. Setzt man entsprechend den Brechungsindex für das dritte Medium (n_3) ein, erhält man für die Feldstärken im Abstand z von der Grenzfläche

$$\text{Gl. 3-23} \quad E_{\perp} = \frac{2 \cos \theta}{\sqrt{1 - n_{31}^2}}$$

$$\text{Gl. 3-24} \quad E_{\parallel} = \frac{2 \cos \theta \sqrt{\left[(1 + n_{32}^4) \sin^2 \theta - n_{31}^2 \right]}}{\sqrt{1 - n_{31}^2} \sqrt{\left[(1 + n_{31}^2) \sin^2 \theta - n_{31}^2 \right]}}$$

Für den Absorptionsparameter erhält man für den Fall einer dünnen Filmschicht d

$$\text{Gl. 3-25} \quad a = \frac{\alpha n_{21} E_0^2 d}{\cos \theta}$$

Durch Umformulierung der Gleichungen Gl. 3-20 bzw. Gl. 3-25 und einsetzen der zugehörigen Feldstärken läßt sich die effektive Schichtdicke für die beiden betrachteten Fälle bestimmen.

Für eine dicke Probenschicht ($d \gg 3 d_p$) erhält man:

$$\text{Gl. 3-26} \quad d_{e\perp} = \frac{n_{21} \lambda_1 \cos \theta}{\pi (1 - n_{21}^2) \sqrt{\sin^2 \theta - n_{21}^2}}$$

$$\text{Gl. 3-27} \quad d_{e\parallel} = \frac{n_{21} \lambda_1 (2 \sin^2 \theta - n_{21}^2) \cos \theta}{\pi (1 - n_{21}^2) \left[(1 + n_{21}^2) (\sin^2 \theta - n_{21}^2) \right] \sqrt{\sin^2 \theta - n_{21}^2}}$$

und für den Fall einer dünnen Filmschicht

$$\text{Gl. 3-28} \quad d_{e\perp} = \frac{4 n_{21} d \cos \theta}{(1 - n_{31}^2)}$$

$$\text{Gl. 3-29} \quad d_{\text{ell}} = \frac{4n_{21} d \cos \theta \sqrt{\left[\left(1 + n_{32}^4 \right) \sin^2 \theta - n_{31}^2 \right]}}{\sqrt{1 - n_{31}^2} \sqrt{\left[\left(1 + n_{31}^2 \right) \sin^2 \theta - n_{31}^2 \right]}}$$

Anhand des Ausdruckes in Gleichung Gl. 3-20 bzw. Gl. 3-25 erkennt man die Abhängigkeit der effektiven Dicke von den einzelnen Parametern wie Eindringtiefe d_p , Brechungsindexverhältnis n_2 / n_1 , Einfallswinkel θ und elektrische Feldkonstante ϵ_0^2 und von der Schichtdicke d für den Fall einer dünnen Filmschicht.

3.4 Bestimmung der räumlichen Orientierung

Die Bestimmung der räumlichen Orientierung von Molekülen ist eine der großen Vorteile der ATR-Spektroskopie und kann mit dieser Methode durchgeführt werden, da das elektromagnetische Feld Komponenten in allen Raumrichtungen besitzt (Abb. 3.1). Diese Anwendung ist besonders für die Infrarotspektroskopie geeignet, da eine Absorption nur für den Fall auftritt, wenn das Übergangsmoment (ÜM) einer Schwingung mit dem elektrischen Feldvektor der Strahlung wechselwirken kann. Die Orientierung einer Funktionalität kann demnach bestimmt werden, wenn die Polarisationsrichtung der Strahlung bekannt ist. Sofern man den Winkel Ψ dieser Gruppe zum übrigen Molekül kennt, kann die Orientierung des gesamten Moleküls berechnet werden.

Die Orientierung wird über die experimentelle Bestimmung des „dichroitischen Verhältnisses“ D ermittelt. Hierbei beschreibt D das Verhältnis der Absorptionsintensitäten, die sich aus der Wechselwirkung mit polarisierter Strahlung, parallel- bzw. senkrecht zur optischen Achse der untersuchten Moleküle ergeben [1, 31].

$$\text{Gl. 3-30} \quad D = \frac{k_{\parallel}}{k_{\perp}} = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}}$$

Die Zusammenhänge zwischen der Orientierung eines Moleküls, des Übergangsmomentwinkels und des dichroitischen Verhältnisses können durch eine Orientierungsfunktion f beschrieben werden:

$$\text{Gl. 3-31} \quad f = \frac{(D-1)(D_0+2)}{(D+2)(D_0-1)}$$

mit

$$\text{Gl. 3-32} \quad D_0 = 2 \cot^2 \Psi$$

Hierbei stellt Ψ den Winkel zwischen dem Direktor und dem ÜM der betrachteten Molekülgruppe für den Fall der perfekten uniaxialen Orientierung dar (Abb. 3.9) /6/.

Gl. 3-31 ist äquivalent mit folgendem Ausdruck

$$\text{Gl. 3-33} \quad f = \frac{3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2}$$

Fallen das betrachtete ÜM mit der Moleküllängsachse zusammen ($\Psi=0$), so gilt die folgende Beziehung für den Ordnungsgrad:

$$\text{Gl. 3-34} \quad f_{\parallel} = \frac{D-1}{D+2}$$

bzw. wenn das ÜM senkrecht zur Moleküllängsachse steht ($\Psi=90^\circ$):

$$\text{Gl. 3-35} \quad f_{\perp} = -2 \frac{D-1}{D+2}$$

Die Konsequenzen, die sich aus den Gleichungen Gl. 3-34 und Gl. 3-35 ergeben, sind offensichtlich. Bei einer perfekten, parallelen Ausrichtung der Moleküle mit $\Psi = 0$ geht das dichroitische Verhältnis gegen unendlich und man erhält für die Orientierungsfunktion $f = 1$. Für ein isotropes System wird $f = 0$ (entsprechend dem sog-

nannten „magischen Winkel“ von $54,7^\circ$) und für eine perfekte, senkrechte Orientierung ist $f = -1/2$. Bei Molekülen mit $\Psi = 90^\circ$ (Gl. 3-35) ergeben sich analoge Resultate.

Desweiteren läßt sich für ein uniaxiales System die sogenannte Strukturabsorbanz formulieren. Die Strukturabsorbanz (A_0) ist besonders für den Vergleich von Absorptionsintensitäten äquivalenter Funktionalitäten in Systemen unterschiedlichen Ordnungsgrades von Nutzen.

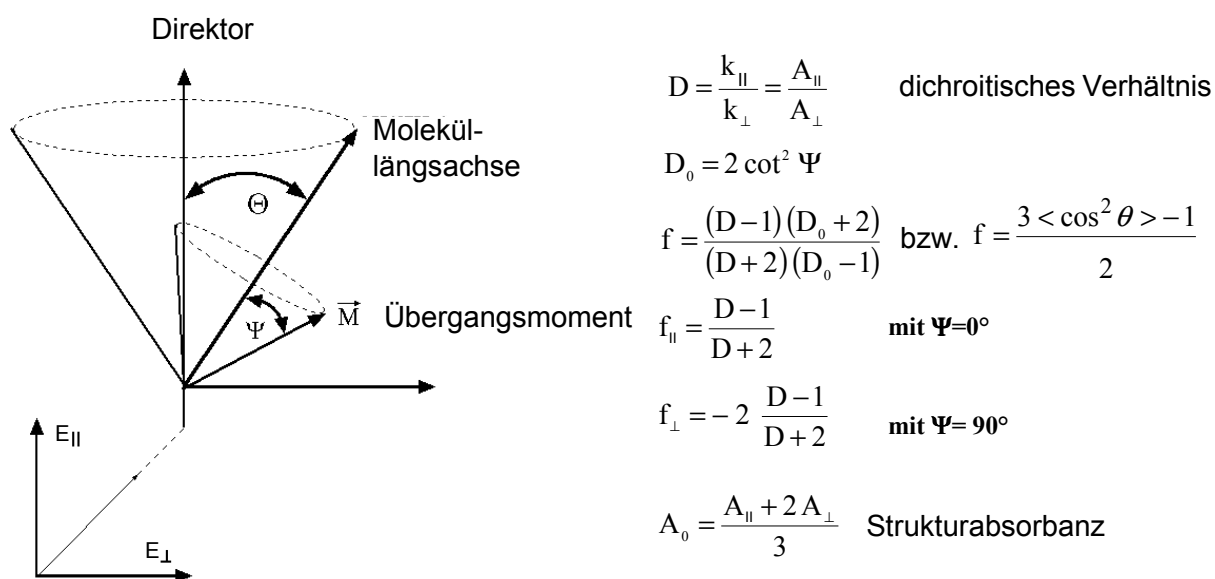


Abb. 3.9 Zusammenhang zwischen Orientierungsfunktion und dichroitischem Verhältnis /1/

Die Bestimmung der Orientierungsfunktion geschieht durch die Messung des dichroitischen Verhältnisses in Transmissionsexperimenten /84/. Das Manko gegenüber der ATR-Technik ist das Fehlen einer Feldkomponente in der Ausbreitungsrichtung des Infrarotstrahles. Die ATR-Spektroskopie stellt somit eine nützliche Ergänzung zum Transmissionsmessung dar. Allerdings läßt sich das dichroitische Verhältnis mit der ATR-Technik nicht auf direktem Wege ermitteln. Zuvor müssen Unterschiede in den gemessenen Absorptionsintensitäten berücksichtigt werden, die durch die Abhängigkeit der effektiven Schichtdicke von der Polarisationsrichtung entstehen.

Die Theorie für die Anwendung der ATR-Technik zur Bestimmung der molekularen Orientierung wurde von Flournoy und Schaffers /34/ ausgearbeitet. Durch Anwendung der Maxwell'schen Gleichungen und unter Berücksichtigung des komplexen

Brechungsindexen leiteten sie entsprechende Beziehungen für gemessene Absorptionsintensitäten und den Absorptionsindex k her. Dafür mußten sie allerdings einige Vereinfachungen zugrunde legen. Diese bezogen sich darauf, daß sich die Anisotropie auf den Absorptionsindex beschränkt und der Brechungsindex in allen Raumrichtungen gleich sei ($n_x=n_y=n_z$). Die letzte Annahme trifft allerdings bei Flüssigkristallen nicht zu. Weiterhin soll die Dicke des optisch dünneren Mediums (n_2) viel größer als die Wellenlänge der IR-Strahlung sein und die betrachteten Banden eine geringe Absorption aufweisen ($k \leq 0.1$). Unter diesen Voraussetzungen erhielten sie folgende Beziehungen für eine s- bzw. p- polarisierte Welle:

$$\text{Gl. 3-36} \quad \ln R_s = -\alpha k_X$$

$$\text{Gl. 3-37} \quad \ln R_p = -(\beta k_Y + \gamma k_Z)$$

Die einzelnen Konstanten α , β und γ können nach /31, 34, 35/ wie folgt bestimmt werden:

$$\text{Gl. 3-38} \quad \alpha = \frac{4n_{21}^2}{\tan \theta \left[\sqrt{\frac{1-n_{21}^2}{\sin^2 \theta}} \right] \left[(1-n_{21}^2)^2 \right]}$$

$$\text{Gl. 3-39} \quad \beta = \frac{4n_{21}^2 \left[1 - \frac{n_{21}^2}{\sin^2 \theta} \right]}{\tan \theta \left[\sqrt{1 - \frac{n_{21}^2}{\sin^2 \theta}} \right] \left[\left(1 - \frac{n_{21}^2}{\sin^2 \theta} + n_{21}^4 \cot^2 \theta \right) \right]}$$

Gl. 3-40

$$\gamma = \frac{4n_{21}^2}{\tan \theta \left[\sqrt{1 - \frac{n_{21}^2}{\sin^2 \theta}} \right] \left[1 - \frac{n_{21}^2}{\sin^2 \theta} + n_{21}^4 \cot^2 \theta \right]}$$

Der Sinn dieser Konstanten liegt darin, daß man ohne sie die Ergebnisse eines Experimentes nicht vergleichen könnte, weil zwar die Eindringtiefen d_p bei den verschiedenen Polarisationen gleich sind (Gl. 3-8), nicht aber die effektive Dicke d_e (Gl. 3-13). Sie hängt unter anderem von der Feldamplitude E_0 ab und die ist, wie wir gesehen haben (Gl. 3-4 - Gl. 3-6), von der Polarisationsrichtung abhängig (Abb. 3.6). Man erhielte somit Absorptionsintensitäten, die einer unterschiedlichen Proben-tiefe entsprächen. Durch die Konstanten werden diese Unterschiede rechnerisch berücksichtigt, was von Flournoy und Schaffers /34/ gezeigt wurde.

Die praktische Durchführung eines Experimentes zur Bestimmung der optischen Konstanten mit der ATR-Technik, wurde von Flournoy /35/ vorgestellt.

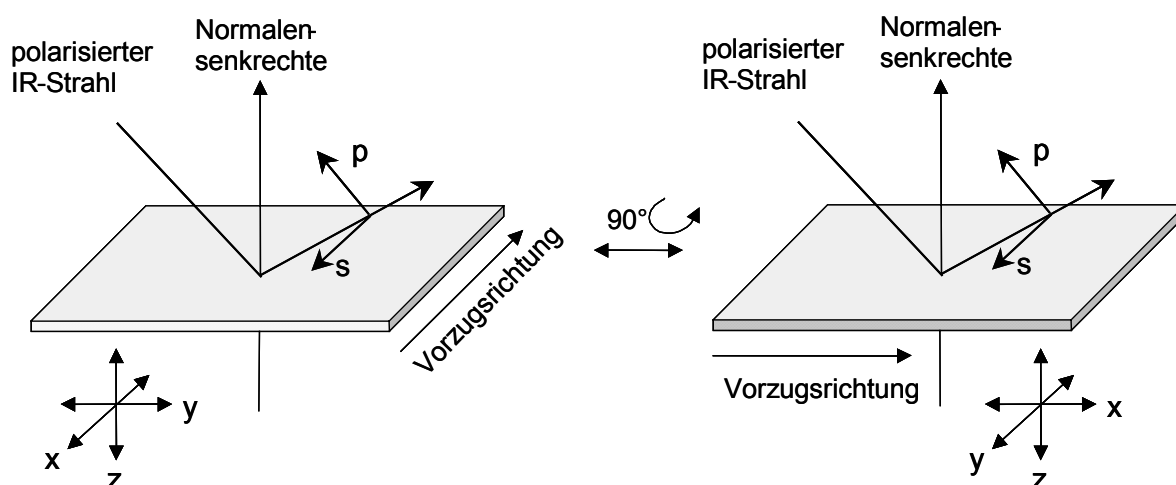


Abb. 3.10 ATR-Experimentgeometrie zur Ermittlung der Absorptionsindizes k_x , k_y und k_z

Bei dem Experiment wird die Probe, wie in Abb. 3.10 dargestellt, um 90 ° gedreht und jeweils eine Messung mit s – polarisierter und p – polarisierter Strahlung durchgeführt. Auf diese Art erhält man vier Spektren, die sich hinsichtlich der Polarisationsrichtung der Strahlung relativ zur Probenorientierung unterscheiden.

Bezeichnet man die Experimentgeometrie wie in Abb. 3.10, mit den Indizes x, y und z für die Vorzugsrichtung (x), senkrecht zur Vorzugsrichtung (y) und für die Normalensenkrechte (z), erhält man

$$\text{Gl. 3-41} \quad \ln R_{sx} = -\alpha k_x$$

$$\text{Gl. 3-42} \quad \ln R_{px} = -(\beta k_y + \gamma k_z)$$

$$\text{Gl. 3-43} \quad \ln R_{sy} = -\alpha k_y$$

$$\text{Gl. 3-44} \quad \ln R_{py} = -(\beta k_x + \gamma k_z)$$

Für jedes Spektrenpaar kennzeichnen die Indizes dabei diejenige Achse der Probe, die parallel zum **E**-Vektor der s – polarisierten Strahlung (TE – transverse electric) steht.

Im ersten Experiment ist die Achse der Probe (x-Richtung) parallel zur s -Polarisation der Strahlung. Der **E**-Vektor der s - polarisierten Strahlung steht senkrecht zur Einfallsebene. Der **E**-Vektor der p – polarisierten Strahlung liegt in der y / z - Ebene.

Nachdem die Probe um 90° gedreht wurde, verläuft die s-polarisierte Strahlung parallel zur y-Richtung. Die x - Komponente der p – polarisierten Strahlung liegt nun parallel zur Probenachse (x-Richtung) und die z – Komponente nach wie vor parallel zur Normalensenkrechten z.

Die Berechnung der Konstanten α , β , γ , erfolgt über Gl. 3-38, Gl. 3-39 und Gl. 3-40.

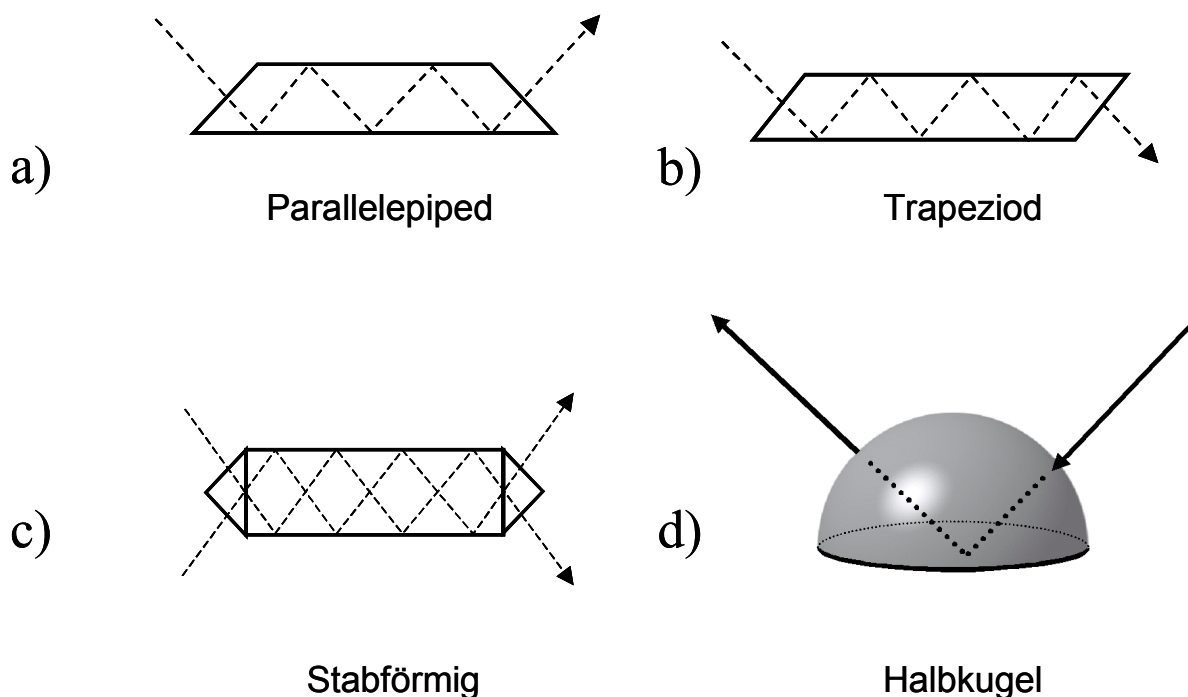
Mit der beschriebenen Methode lassen sich nun die gewünschten Absorptionindizes und damit die entsprechenden dichroitischen Verhältnisse (Gl. 3-30) ermitteln. Darüber lassen sich, wie geschildert, die entsprechenden Orientierungsfunktionen berechnen (Gl. 3-31 -Gl. 3-35) /31/.

Die beschriebene Methode birgt jedoch das Problem, daß man die Probenzelle auseinanderbauen und nach der Drehung der Probe um 90° wieder zusammensetzen muß. Dadurch erhält man meist unterschiedliche experimentelle Bedingungen, die in einer ungleichen effektiven Dicke resultieren /34, 36/. Unter anderem wurde aus diesem Grunde eine Meßzelle konstruiert, die eine Rotation der Probe ermöglicht, ohne daß die Probenzelle dafür zerlegt werden muß (Kap. 4). Eine ähnliche Konzeption

wurde bereits mit einem Multiple-Reflexionselement (Abb. 2.10) entwickelt, die aber hinsichtlich der Kontaktfläche zwischen Strahl und Probe, je nach Lage des ATR-Kristalls, Unsicherheiten aufwies /37-39/.

3.5 Reflexionsmedien

So wie es bereits in der Abb. 3.2 dargestellt wurde, muß zur Aufnahme von ATR-Spektren die einfallende Strahlung in einem bestimmten Winkel auf die zu untersuchende Substanz treffen (siehe Gl. 3-1). Desweiteren muß die Strahlung innerhalb eines transparenten Mediums auf die Grenzfläche zur benachbarten, optisch dünneren Probe (n_2) treffen. Es gibt nun verschiedene Möglichkeiten, wie das geschehen kann. Es sind in der Vergangenheit eine Vielzahl an solchen Reflexionselementen konzipiert worden, wobei im folgenden kurz auf einige von ihnen eingegangen wird. Die bekanntesten Medien sind die sogenannten Multireflexionselemente, wie Parallelepiped- oder Trapezoid – Plättchen, die je nach ihren Dimensionen eine bestimmte Anzahl an Reflexionen zulassen (Abb. 3.11 a-c). Dargestellt ist auch ein stabförmiges Element, welches zylinderförmig aufgebaut und an den Enden kegelförmig angeschnitten ist. Diese Bauform ist gut für den Einsatz in Durchflußzellen geeignet.



**Abb. 3.11 Darstellung unterschiedlicher ATR-Reflexionselemente
(a-c: Mehrfachreflexion, d: Einfachreflexion)**

Der Nachteil dieser Elemente besteht in der Festlegung auf einen bestimmten Einfallswinkel. Diese Reflexionsmedien werden üblicherweise für Einfallswinkel von 30°, 45° oder 60° angeboten. Bei den Halbkugelelementen (Abb. 3.11 d) besteht dieser Nachteil nicht. Mit der entsprechenden Apparatur lassen sich alle gewünschten Winkel von 0°-90° einstellen. Ein weiterer Vorteil ergibt sich dadurch, daß durch nur eine Reflexion eine Quantifizierung der Ergebnisse erleichtert wird. Bei Mehrfachreflexionen ist nämlich nicht immer sichergestellt, ob jeweils dieselben Bedingungen an jedem Reflexionsort hinsichtlich des zu untersuchenden Mediums gewährleistet sind /31/. Es können Konzentrationsunterschiede oder gar Luftbläschen das Ergebnis beeinträchtigen. Die Messung wird außerdem durch den Kontakt zwischen Probe und Reflexionselement bestimmt /27/, der unter anderem bei festen Stoffen durch den Anpreßdruck beeinflusst wird. Auch hier würden sich Unterschiede an den verschiedenen Reflexionsorten verfälschend auswirken.

Eine höhere Anzahl an Reflexionen erhöht allerdings die Anzahl an Kontakten mit der Probe und wirkt sich demnach positiv auf das Probensignal aus. Dem gegenüber steht eine Intensitätsschwächung durch den größeren Weg durch das Reflexionselement und durch Streuverluste, die an den Reflexionsorten entstehen können.

Die Wahl des Materials des Reflexionselementes ist von entscheidender Bedeutung für die Messungen. Anhand der Abb. 3.7 und Abb. 3.8 erkennt man, daß die Eindringtiefe ansteigt, wenn das Brechungsindexverhältnis n_2 / n_1 und der Einfallswinkel kleiner sind. Dadurch verbessert sich das Probensignal. Bei langen Meßsonden, wie sie z.B. bei Online-Prozeßkontrollen in der NIR-Spektroskopie eingesetzt werden /46/ sind möglichst große Eindringtiefen erwünscht. Daher setzt man ein Material mit einem kleinen Brechungsindex, z.B. Quarz ($n_1 = 1.44$), ein.

Will man dagegen Materialien in Oberflächennähe untersuchen, setzt man andere Materialien, z.B. Germanium ($n_1 = 4.0$) oder Silizium ($n_1 = 3.42$) ein. Das schlechtere Probensignal kann durch geeignete Wahl des Einfallswinkels entsprechend verbessert werden.

4 2D-FTIR-Korrelationsspektroskopie

Die 2D-FTIR-Korrelationsspektroskopie wurde im Jahre 1986 von I. Noda /47/ eingeführt. Sie stellt eine Auswertetechnik dar, mit der die Wirkung externer Einflüsse auf eine Probe näher untersucht werden kann. Vor allem erlaubt sie die Synchronisation und Sequenz überlagerter Phänomene aus zeitaufgelösten Messungen abzuleiten. Die Vorteile dieser Methode liegen in der bequemen Interpretation inter- und intramolekularer Wechselwirkungen sowie in der Vereinfachung bzw. der besseren Auflösung komplexer IR-Spektren mit überlagerten Absorptionsbanden.

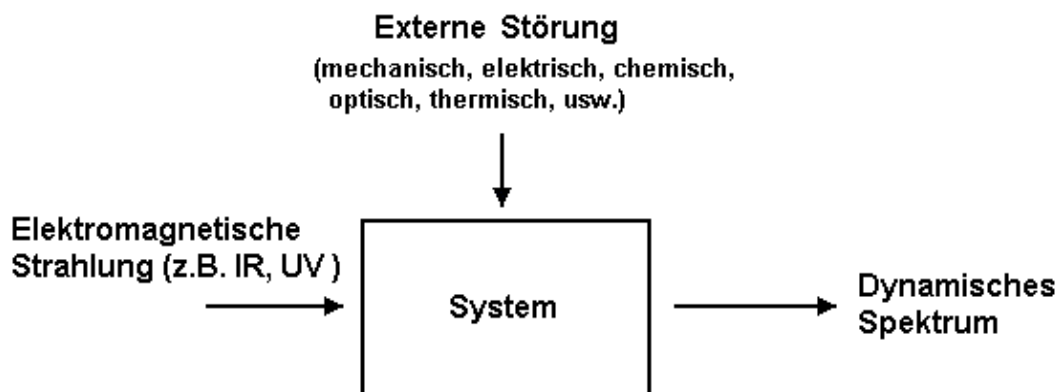


Abb. 4.1 Allgemeines Schema zur Erzeugung eines dynamischen Spektrums /45/

Durch die Korrelation zweier unabhängiger Wellenzahlen erhält man mit dieser Methode ein sogenanntes 2D-Korrelationsspektrum. Grundlage hierfür sind experimentelle Daten, die z.B. aus einer zeitaufgelösten Messung erhalten werden. Dabei wird das zu untersuchende System spektroskopisch untersucht und simultan einer externen Störung unterzogen. Auf diese Weise erhält man ein dynamisches Spektrum, welches im weiteren Verlauf der 2D-Analyse zugeführt werden kann (Abb. 4.1). Um zeitaufgelöste Messungen im Millisekunden-Bereich durchzuführen ist die sogenannte „step-scan“-Technik erforderlich, die in Kapitel 5.2 vorgestellt wird.

4.1 Theoretische Grundlagen

Während einer zeitaufgelösten Messung kommt es bei Absorptionen bestimmter Funktionalitäten zu Intensitätsschwankungen, weil das untersuchte System auf die

äußere Störung reagiert. Wie im vorigen Abschnitt bereits erwähnt, ist ein dynamisches Spektrum Voraussetzung für eine 2D-Korrelationsanalyse.

Geht man von einer zeitabhängigen Veränderung der spektralen Intensität $y(\nu, t)$ aus, die in einem Zeitraum zwischen $-T/2$ und $T/2$ beobachtet wird, dann wird das dynamische Spektrum formal definiert als

$$\text{Gl. 4-1} \quad \tilde{y}(\nu, t) = \begin{cases} y(\nu, t) - \bar{y}(\nu) & \text{für } -\frac{T}{2} \leq t \leq \frac{T}{2} \\ 0 & \text{andernfalls} \end{cases}$$

wobei \bar{y} das sogenannte Referenzspektrum darstellt. Das Referenzspektrum, das dem zeitlich konstanten Anteil der Spektrendaten entspricht, ist wie folgt definiert:

$$\text{Gl. 4-2} \quad \bar{y}(\nu) = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} y(\nu, t) dt$$

Als Referenzspektrum verwendet man üblicherweise ein Mittelwertspektrum, das aus der verwendeten Spektrenserie berechnet wird.

Für die Durchführung der Korrelation muß zunächst die Fourier-Transformation (FT) der dynamischen Spektren erfolgen, bei der die Information von der Zeit- in die Frequenzdomäne umgewandelt wird.

$$\text{Gl. 4-3} \quad \tilde{Y}_1(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{y}(\nu_1, t) e^{-i\omega t} dt = \tilde{Y}_1^{\text{Re}}(\omega) + i\tilde{Y}_1^{\text{Im}}(\omega)$$

Hierbei entsprechen $\tilde{Y}_1^{\text{Re}}(\omega)$ und $\tilde{Y}_1^{\text{Im}}(\omega)$ dem Real- bzw. Imaginärteil der komplexen Fourier-Transformation von $\tilde{y}(\nu_1, t)$. Die Fourierfrequenz ω stellt die jeweilige Frequenzkomponente der zeitabhängigen Störung von $\tilde{y}(\nu_1, t)$ dar.

Auf analoge Weise erhält man die komplex konjugierte Fourier-Transformation $\tilde{Y}_2^*(\omega)$ der dynamischen spektralen Intensitätsänderungen $\tilde{y}(\nu_2, t)$ die bei der Wellenzahl ν_2 beobachtet werden:

$$\text{Gl. 4-4} \quad \tilde{Y}_2^*(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{y}(\nu_2, t) e^{+i\omega t} dt = \tilde{Y}_2^{\text{Re}}(\omega) - i\tilde{Y}_2^{\text{Im}}(\omega)$$

Die komplexe zweidimensionale Korrelationsintensität ergibt sich aus dem Produkt der Fourier-Transformationen und ist definiert als

$$\text{Gl. 4-5} \quad \Phi(\nu_1, \nu_2) + i\Psi(\nu_1, \nu_2) = \frac{1}{\pi T} \int_0^{\infty} \tilde{Y}_1(\omega) \cdot \tilde{Y}_2^*(\omega) d\omega$$

Den Real- bzw. Imaginärteil der komplexen Intensität $\Phi(\nu_1, \nu_2)$ und $\Psi(\nu_1, \nu_2)$ bezeichnet man als synchrones bzw. asynchrones Korrelationsspektrum des dynamischen Spektrums.

Das synchrone Korrelationsspektrum stellt die Ähnlichkeit der spektralen Intensitätsänderungen dar, die bei zwei verschiedenen Wellenzahlen gemessen wurden. Das asynchrone Korrelationsspektrum deutet dagegen auf Unterschiede im dynamischen Verhalten hin.

Noda /48/ stellte 1996 eine Alternative zur Berechnung der asynchronen Korrelationsfunktion dar, die mit einer Hilbert-Transformation durchgeführt wird. Andere Möglichkeiten zur Berechnung der synchronen Korrelationsfunktion wurden ebenfalls publiziert /49-51/. Diese Vorgehensweisen sind vor allem dann nützlich, wenn die Berechnungen mit der Fourier-Transformation nicht durchgeführt werden können. Die-

ser Fall kann z.B. dann eintreten, wenn die Spektren in unterschiedlichen Zeitintervallen aufgenommen wurden oder die Anzahl der verfügbaren Spektren klein ist.

4.2 Interpretation von 2D-Korrelationsspektren

Die Ergebnisse der Korrelationsanalyse werden in sogenannten 2D-Spektren visualisiert. Die Generierung dieser Spektren erfolgt über die Verarbeitung der berechneten Korrelationsmatrix, die über eine der oben beschriebenen Verfahren berechnet wurde. Eine solche Korrelationsfunktion ist beispielhaft in der nachfolgenden Graphik dargestellt (Abb. 4.2). Ein 2D-Spektrum, welches aus dieser Funktion resultiert, ist in derselben Abbildung als Kontur-Plot wiedergegeben.

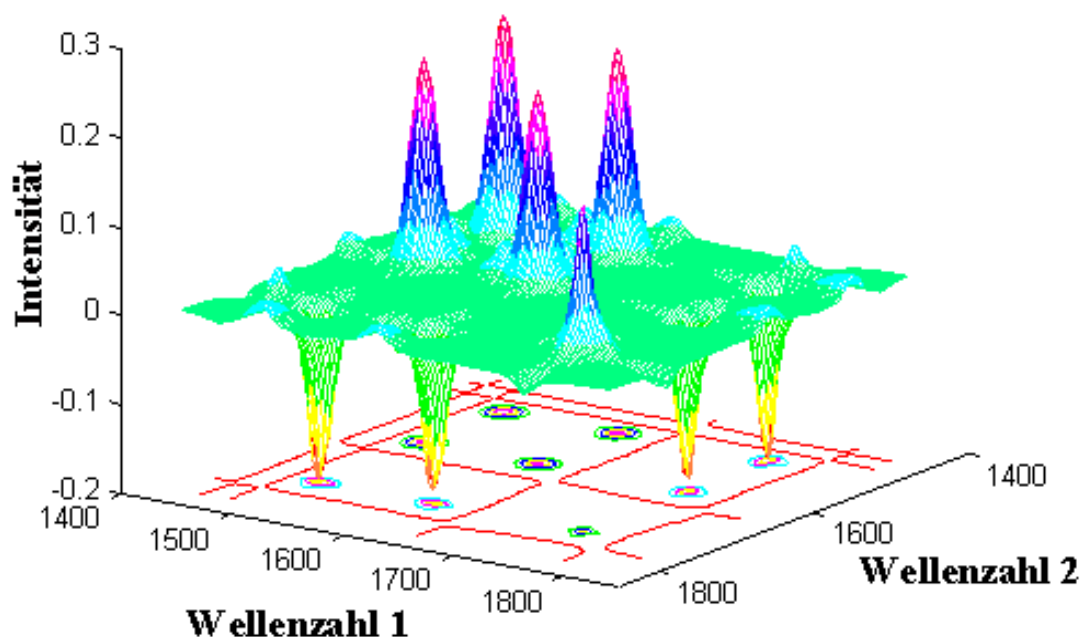


Abb. 4.2 Zusammenhang zwischen Korrelationsfunktion und 2D- Konturplot

Ein synchrones 2D-Korrelationsspektrum ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Es besteht aus sogenannten „Autopeaks“, die den absoluten Intensitätsänderungen des betrachteten Zeitraumes entsprechen, und den „Crosspeaks“, bei denen es sich um die korrelierten Intensitäten handelt.

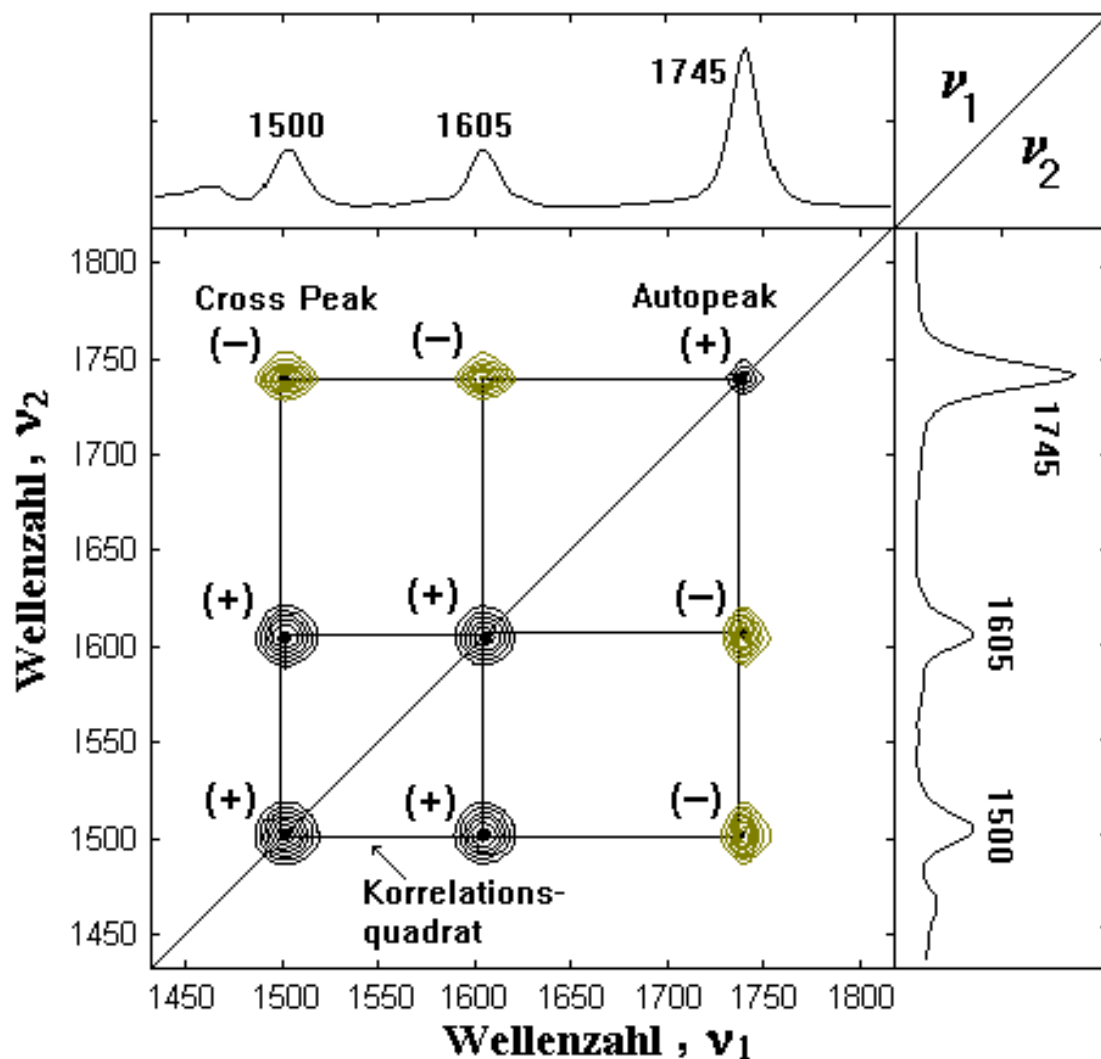


Abb. 4.3 Beispiel eines synchronen 2D-Korrelationsspektrums (7 CPB, 55 °C, 6 V, Orientierungsphase): positive Signale (+), negative Signale (-)

Am Beispiel des Asynchronplots der in Abb. 4.4 dargestellt ist, erkennt man entlang der eingezeichneten Diagonalen das Fehlen der Autopicks, die für einen Synchronplot (Abb. 4.3) typisch sind.

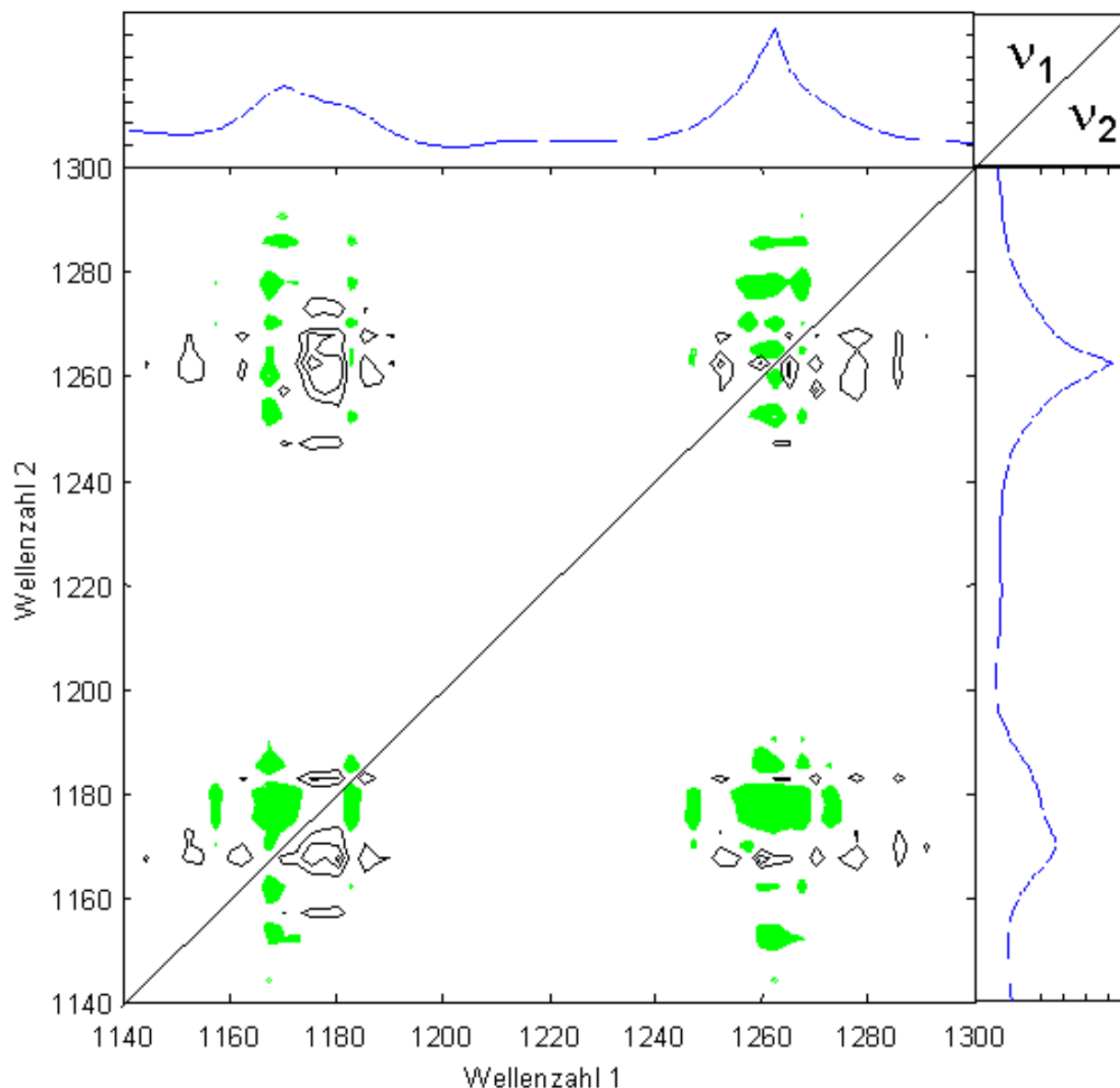


Abb. 4.4 Beispiel eines asynchronen 2D-Korrelationsspektrums (FLCP, ± 50 V, 46°C)

Man unterscheidet zwischen positiven und negativen Crosspeaks (Autopeaks sind immer positiv). Das Entstehen solcher Crosspeaks ist schematisch in Abb. 4.5 bzw. Abb. 4.6 dargestellt. Demnach kennzeichnen positive bzw. negative Korrelationssignale eine gleichphasig (zwei Absorptionsintensitäten nehmen im betrachteten Zeitraum beide zu oder ab) bzw. gegenphasig ablaufende Bewegung (eine Intensität nimmt zu, während die zweite im betreffenden Zeitraum kleiner wird). Für die Korrelationssignale eines asynchronen Spektrums gelten analoge Zusammenhänge, wobei betont werden muß, daß es nur Informationen über unkorrelierte Bewegungen liefert.

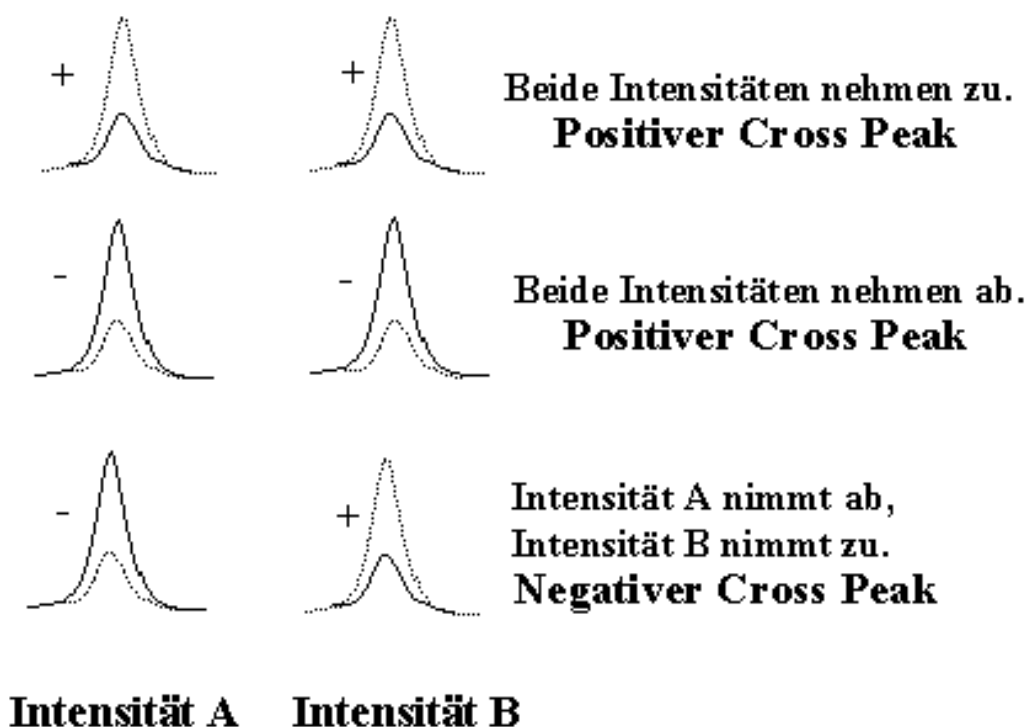


Abb. 4.5 Entstehung positiver bzw. negativer Korrelationssignale

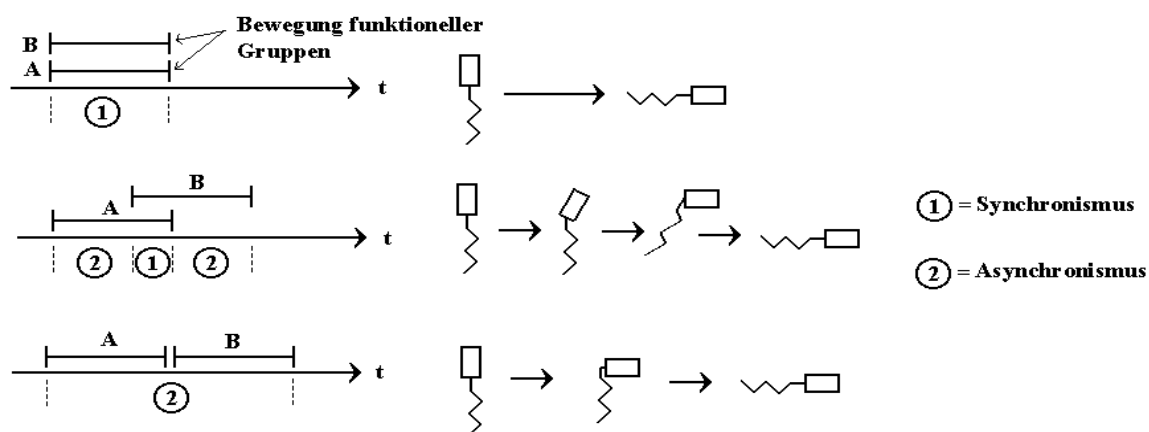


Abb. 4.6 Schema zur Entstehung der synchronen bzw. asynchronen Signale in Korrelationsspektren anhand der Orientierung eines Flüssigkristalls in einem externen Feld.

Der Einfluß von Basislinien- und Bandenverschiebungen oder überlappenden Absorptionsbanden sowie verrauschter Spektren auf 2D-Korrelationsspektren wurde

von Czarnecki in einem Übersichtsartikel /52/ behandelt. Während Basislinienverschiebungen und verrauschte Spektren z.T. durch Datenvorbehandlungen, wie Basislinienkorrektur oder zweite Ableitung korrigiert werden können, ist dies bei Bandenverschiebungen nicht der Fall. Andererseits zeigte Czarnecki, wie solche Phänomene interpretiert werden können bzw. anhand von auftretenden, typischen Mustern erkannt werden /52/. So können vor allem in den asynchronen Spektren solche Verschiebungen und Überlappungen anhand spezifischer 2D-Muster identifiziert werden. Die Behandlung verrauschter Spektren bei der 2D-Korrelationsanalyse sowie eine überaus instruktive Anweisung zum praktischen Einsatz dieser Technik behandelten Harrington und Tandler /53, 54/.

5 Experimenteller Teil

In der vorliegenden Arbeit wurden Flüssigkristalle hinsichtlich ihrer Dynamik unter dem Einfluß elektrischer Wechselfelder studiert. Als Untersuchungsmethode wurden die FTIR-Transmissions- und FTIR-ATR-Spektroskopie eingesetzt. Mit zeitaufgelösten Messungen, die mit der „step-scan“ Technik durchgeführt wurden, konnten die Molekülbewegungen während dieser Prozesse verfolgt werden. Transmissionsmessungen charakterisieren das durchschnittliche Verhalten der Gesamtheit aller Moleküle des durchstrahlten Systems, während mit der ATR-Technik (Kap. 3) oberflächennahe Prozesse verfolgt werden können. Durch den Vergleich der zeitaufgelösten Transmissions- und ATR-Messungen sollten somit mögliche Orientierungsunterschiede der Bulk- und oberflächennahen Moleküle nachgewiesen werden können (s. Kap. 2).

Um die zeitaufgelösten Messungen mit der ATR-Technik durchführen zu können, mußte eine spezielle Meßzelle angefertigt werden.

5.1 Meßzelle

Das Herzstück der Messungen war die für diese Arbeit konzipierte und angefertigte Meßzelle. Im Laufe dieser Arbeit wurden insgesamt drei grundlegende Vorrichtungen gebaut, die im einzelnen vorgestellt werden.

Die Zelle mußte mehreren Anforderungen entsprechen, damit die gewünschten Messungen durchgeführt werden konnten.

Der prinzipielle Aufbau von Flüssigkristallzellen wurde bereits ausführlich in Kapitel 2 beschrieben. Die flüssigkristalline Substanz befindet sich zwischen zwei parallel zueinander angeordneten Platten, die elektrisch angesteuert werden können. Um die Prozesse nachzustellen, die während eines Schaltvorganges ablaufen, muß die Meßzelle denselben prinzipiellen Aufbau einer realen Flüssigkristallzelle aufweisen. Die Anforderung an das Zellmaterial ist in diesem Fall, daß es entweder elektrisch leitend ist oder aber durch eine aufgebrachte leitende Schicht angesteuert werden kann. Damit die Prozesse mittels der IR-Spektroskopie verfolgt werden können, darf das Material zudem in dem entsprechenden Spektralbereich ($400\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$)

nicht absorbieren. In der vorliegenden Arbeit wurde daher als Elektrodenmaterial Germanium (Ge) verwendet, das diesen Voraussetzungen entspricht.

Da ein Vergleich zwischen den Ergebnissen aus Transmissions- und ATR-Messungen angestellt werden sollte, mußte gewährleistet werden, daß das untersuchte System in beiden Experimenten so identisch wie möglich ist. Die Anordnung mußte also so gestaltet werden, daß beide Messungen durchgeführt werden konnten, ohne die Zelle auseinanderzubauen. Zudem mußte sie temperierbar sein um den flüssigkristallinen Bereich der untersuchten Verbindung einzustellen und um Temperatureinflüsse untersuchen zu können

Die erste Zellkonzeption ging von einem Multireflexionselement (MRE) aus und zwar von einem Parallelepiped, wie es in Abb. 3.11 und 5.1 zu sehen ist.

Die Länge l des Kristalls betrug 50 mm und die Dicke t 2 mm. Die Anzahl der Reflexionen N errechnet sich aus

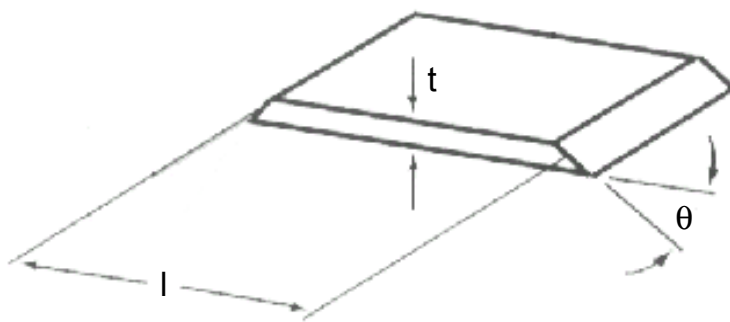


Abb. 5.1 Dimensionen eines Parallelepipeds

Gl. 5-1
$$N = \frac{l}{t \cdot \tan \theta}$$

und ergibt somit für Einfallswinkel von 30°, 45° und 60° jeweils 45, 25 und 15 Reflexionen.

Da in den durchgeführten Experimenten nur eine Seite eines Elementes als Kontaktfläche diente, muß N durch zwei dividiert werden, um die Anzahl an Reflexionen zu erhalten, bei denen der IR-Strahl mit der Probe wechselwirken konnte.

Die Umsetzung dieser Konzeption unter der Berücksichtigung der genannten Voraussetzungen war relativ einfach. Dazu wurde eine Halterung eines MRE's modifiziert, der für eine zugehörige Meßapparatur ausgelegt war. Diese Modifikation bestand in einer Durchbohrung, um in einem Transmissionsaufbau entsprechende Messungen vornehmen zu können.

In Abb. 5.2 sind schematisch der Aufbau der beschriebenen Zelle und die Geometrie des IR-Strahlenganges dargestellt.

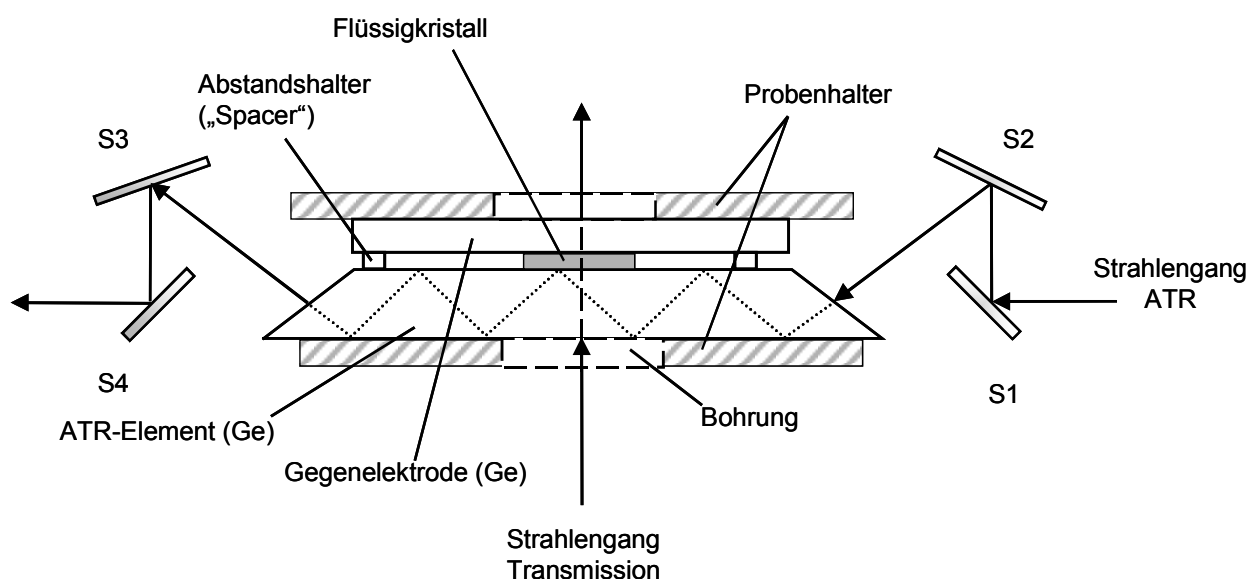


Abb. 5.2 Meßzelle in „Sandwich-Geometrie“ mit ATR-Multireflexionselement

Im ATR-Modus gelangt die Strahlung über die Spiegel S1 und S2 in das MRE und tritt am Ende wieder aus und wird über die Spiegel S3 und S4 zum Detektor gelenkt. Da die Spiegel drehbar waren, konnten je nach der Geometrie des MRE's, verschiedene Einfallswinkel eingestellt werden. Da Elemente mit 30° , 45° und 60° vorhanden waren, beschränkten sich die Messungen auf diese Einfallswinkel.

Um eine Transmissionsmessung vorzunehmen, konnte die Zelle aus der ATR-Halterung genommen und in eine entsprechende Vorrichtung für Transmissionsmessungen eingesetzt werden.

Die Nachteile dieser Zellkonzeption waren die Schwierigkeit der Installation einer Heizung und die anspruchsvolle Justierung, die jedes Mal neu vorgenommen werden mußte, wenn man bei einem anderen Einfallswinkel messen wollte. Zudem war man auf drei Einfallswinkel beschränkt. Für die angestrebten zeitaufgelösten Messungen im ATR-Modus erwies sich der relativ lange Strahlenweg durch das ATR-Element und der dadurch verursachte Intensitätsverlust als sehr nachteilig. Die Meßdaten bei geringen Einfallswinkeln waren schlecht und zeitaufgelöste Messungen konnten bei den beiden höheren Einfallswinkeln kaum durchgeführt werden, weil die entsprechenden Eindringtiefen (vgl. Kap. 3) und damit die erforderlichen Signalintensitäten zu gering waren. Die Anzahl der Reflexionen, die im Grunde proportional zur Intensi-

tät sind, konnten diese Effekte nicht ausgleichen, zumal sich die Reflexionsverluste ebenfalls verschlechternd auf die Intensität auswirken sollten.

Der Übergang zu einer veränderten Zellkonzeption mit einem „Einfach“-Reflexionselement (ERE) erbrachte die erwünschten Verbesserungen. Als Reflexionselement wurde eine Germaniumhalbkugel verwendet, die eine Höhe von 12,5 mm besaß. In einem ersten Prototyp wurde die Halbkugel in eine Aluminiumhalterung eingepaßt, die eine Öffnung besaß, durch die der IR-Strahl auf den Kristall fiel und schließlich mit der Probe wechselwirken konnte. An dieser Halterung wurden Thermocoax® Mantelheizleiter befestigt, die über eine Temperaturregelung der Firma „Hotset“ (Typ RR230) angesteuert werden konnten.

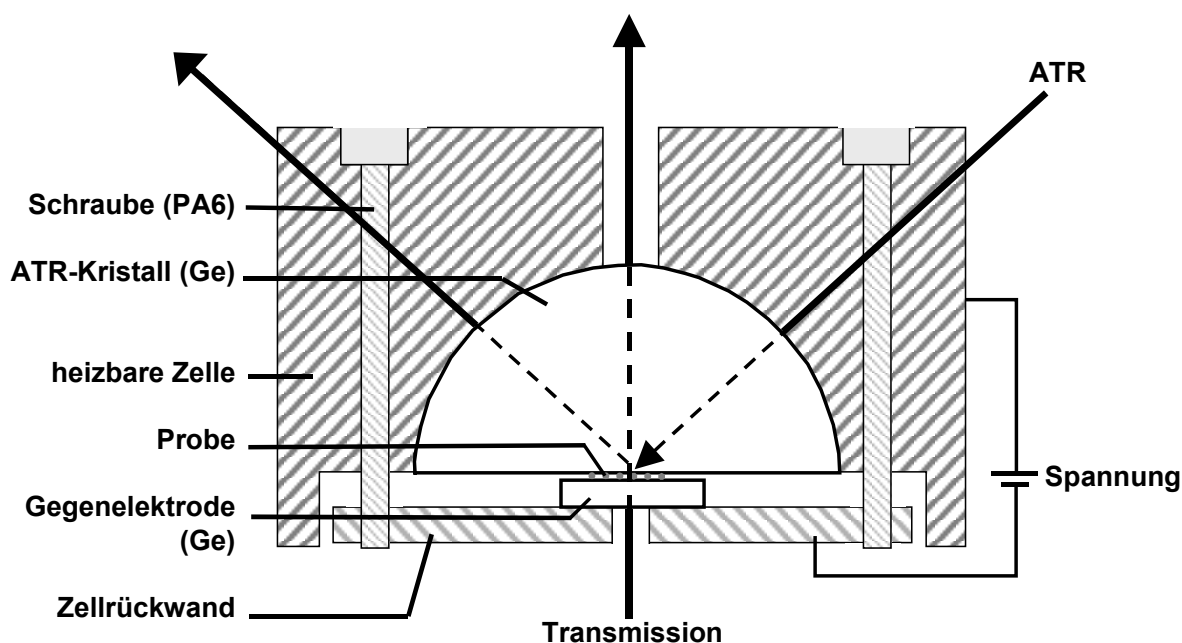


Abb. 5.3 Schematische Darstellung der temperierbaren Meßzelle (Querschnitt) für FTIR-Transmissions- und FTIR-ATR-Messungen

Wie in Abb. 5.3 dargestellt, befindet sich die Probe wiederum in einem Sandwichkomplex zwischen dem ATR-Element und der Gegenelektrode. Die Gegenelektrode wird dabei durch die Zellrückwand mit PA6-Schrauben fixiert. Da sie keinen Kontakt zur übrigen Zelle besitzt, ist der Schutz vor einem Kurzschluß gewährleistet. Die Isolierung zwischen den Ge-Kristallen erfolgte durch Abstandshalter aus ca. 2 mm x 1 cm langen und 7-10 µm dicken Polycarbonatfolien. Die Spannung wurde durch entsprechende Verkabelung der Zelle und der Rückwand angelegt.

Die Zelle konnte dann nach Bedarf in eine Halterung für ein Transmissions- oder ATR-Experiment eingesetzt werden. Für den ATR-Modus befand sich diese Halterung fest montiert auf einem Schlitten. Dieser wurde dann in eine „Seagull®“ ATR-Apparatur (Harrick Scientific Corporation, Ossining, USA) eingesetzt (Abb. 5.4).

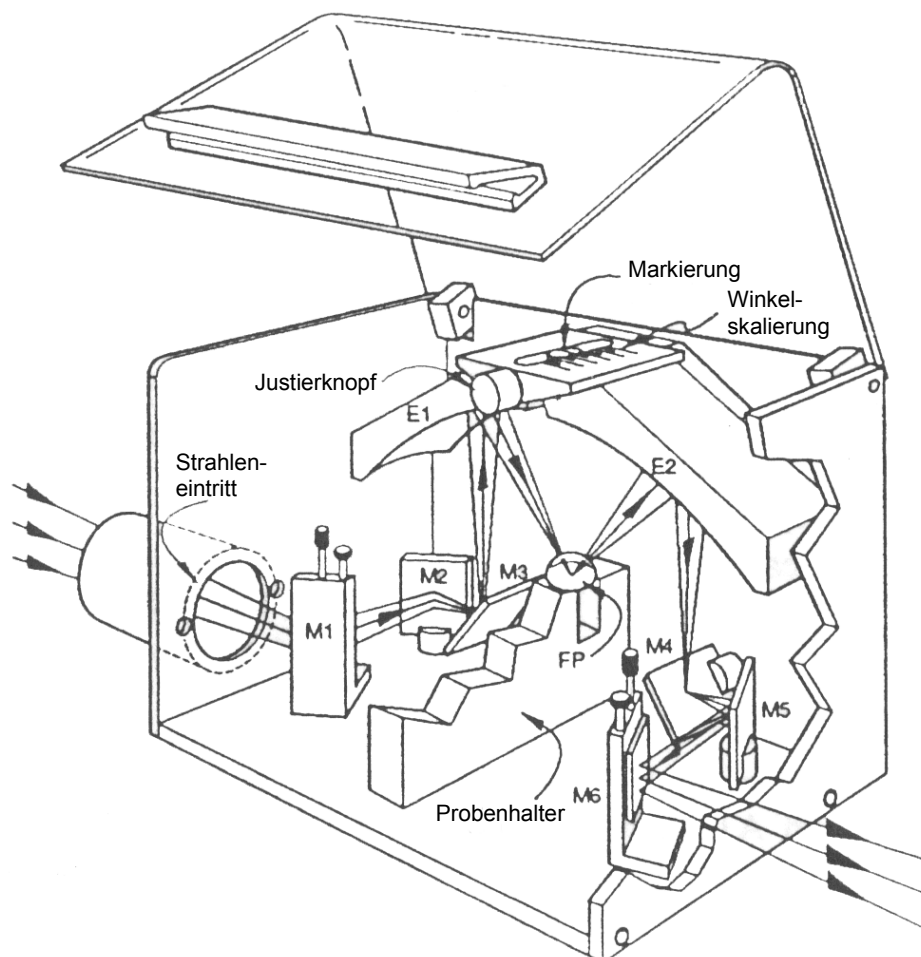


Abb. 5.4 Seagull® - Apparatur der Firma Harrick

Der große Vorteil dieser Apparatur bestand vor allem in der Möglichkeit, jeden gewünschten Einfallswinkel einzustellen. Die Justierung des Spiegelsystems mußte nur einmal vorgenommen werden, so daß man für jede Messung identische, apparative Bedingungen garantieren konnte. Die Justierung wurde, gemäß der Anleitung des Geräteherstellers, mit einem Justierspiegel vorgenommen, der mit einer mitgelieferten Anordnung in die Apparatur eingesetzt wurde. Anschließend wurden die Spiegel E1 und E2 mit dem Justierknopf auf einen Einfallswinkel von 45° eingestellt und das Spiegelsystem M1 – M6 auf einen maximalen Energiedurchsatz justiert.

Nachdem sich diese Konzeption bewährte, stellte sich heraus, daß dieser Entwurf weitere Möglichkeiten der ATR-Technik (siehe Kap. 2) nur bedingt ermöglicht. Die Anwendung zur Ermittlung von optischen Konstanten, bei der man die Probe um 90° drehen muß um mit s- und p-polarisierter Strahlung weitere Messungen vorzunehmen, konnte nur durch den Ausbau des ATR-Kristalls vorgenommen werden. Daraus ergaben sich Unsicherheiten hinsichtlich der exakten Drehung um 90° und zudem wurde in diesem Fall das Ziel, die Versuche ohne Demontage der Reflexionselemente durchzuführen, nicht verwirklicht. Eine weitere Anwendung war das Erstellen von sogenannten Polarplots, die im Transmissionsmodus durch die Intensitätsmessung bei unterschiedlichen Polarisationsrichtungen angefertigt wurden. Dies ermöglichte die genaue relative Lage ausgesuchter funktioneller Gruppen zu einer festgelegten Referenzrichtung zu bestimmen. Im ATR-Modus konnte so nicht vorgegangen werden, da die effektive Dicke von der Polarisationsrichtung abhängt. Die Lösung für diese Schwierigkeit war, nicht den Polarisator, sondern den Kristall mit der Probe zu drehen. In der vorliegenden Konzeption wäre dieses Vorgehen zu ungenau und umständlich gewesen. Demzufolge wurde die vorhandene Geometrie modifiziert. Der Gedanke hierbei war, daß es nicht zwingend notwendig ist, den gesamten Kristall zu temperieren, sondern es ausreicht, den Probenraum mit den Flüssigkristallen zu beheizen.

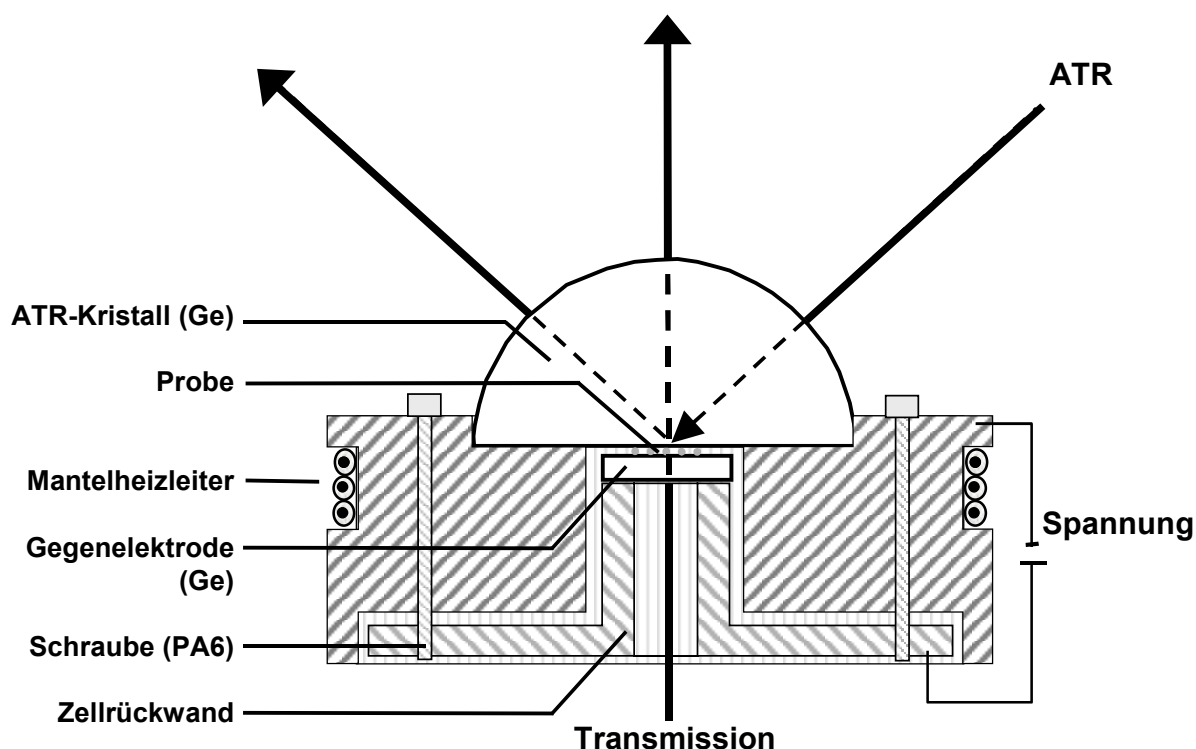


Abb. 5.5 Schematische Darstellung der drehbaren, temperaturkontrollierten Meßzelle (Querschnitt) mit Strahlengang

Wie man anhand Abb. 5.5 erkennt, wurde nur noch der untere Teil der Zelle temperiert, was durch Mantelheizleiter erreicht wurde, die man in eine Einbuchtung in der Zelle herumwickelt. Der ATR Kristall wurde in eine passende Vertiefung eingesetzt und fixiert. An die runde Zelle und die Zellrückwand wurde in der dargestellten Weise eine Spannung angelegt. Der gesamte obere Bereich war somit zugänglich und eine Bestrahlung konnte aus jeder Richtung erfolgen. Die Zelle konnte, nachdem sie präpariert wurde, in eine runde Halterung mit Gradeinteilung eingesetzt und frei gedreht werden. Diese Halterung gab es wiederum, je nach Experiment, in zwei unterschiedlichen Anordnungen. Die Temperaturkontrolle geschah, wie auch schon bei den vorherigen Zellvarianten, über einen Thermofühler, der in der Nähe der Probe angebracht wurde.

5.2 Zeitaufgelöste Messungen

Die Fourier–Transform (FT)–Technik ist die heute weitverbreitetste Methode zur Aufnahme von Infrarotspektren. Das Herzstück eines FT–Gerätes ist das sogenannte Michelson – Interferometer. Die Strahlung der Lichtquelle durchläuft während einer

Messung zunächst die Probe und wird anschließend im Interferometer in zwei Strahlen aufgeteilt. Diese Teilstrahlen werden jeweils an Spiegeln reflektiert und treffen wieder am Strahlenteiler zusammen und gelangen zum Detektor. Dadurch, daß einer der beiden Spiegel feststeht, während der andere bei der Messung bewegt wird, interferieren beide Teilstrahlen derart, daß vom Detektor die Interferenzsignale aller Wellenlängen, das sogenannte Interferogramm, aufgezeichnet werden. Anschließend wird durch die Fourier-Transformation das Interferogramm (Zeitdomäne) in das entsprechende IR-Spektrum (Frequenzdomäne) umgewandelt.

Da der bewegliche Spiegel eine festgelegte Zeit benötigt, um eine vorgegebene Strecke zu durchfahren, ist diese Technik hinsichtlich ihrer zeitlichen Auflösung begrenzt. Sie liegt bei einer Spiegelgeschwindigkeit von 0.33 cm s^{-1} und einer spektralen Auflösung von 8 cm^{-1} bei 0.19 s Scandauer und ist für Reaktionen, die im ms-Bereich ablaufen nicht geeignet /55/.

Die Entwicklung der sogenannten „step-scan“ - Technik ermöglicht dagegen Messungen mit einer zeitlichen Auflösung von bis zu 10^{-8} s . Die Methode beruht darauf, daß der Spiegel während einer Aufnahme nicht den gesamten Spiegelweg durchschreitet, sondern in bestimmte Positionen fährt und dort verharrt. Jede angefahrene Stelle entspricht genau einer bestimmten optischen Wegdifferenz x , an der die Messung gestartet wird. Jede einzelne Messung besteht aus einer bestimmten Anzahl an Datenpunkten, die den Intensitäten eines bestimmten Zeitpunktes t der zu beobachtenden Reaktion entsprechen. Die jeweiligen Messungen können an diesen Spiegelorten im Prinzip beliebig wiederholt werden, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Die Anzahl der Messungen n verbessert das S/N-Verhältnis um den Faktor \sqrt{n} . Auf diese Weise erhält man die Strahlungsintensität an diesen Positionen $I(x)$. Nachdem der Spiegel jede einzelne Position angefahren und man somit eine entsprechende Anzahl an Messungen erhalten hat, müssen die Daten neu geordnet werden. Bei dieser Neuordnung werden nun für jeden Zeitpunkt t alle x - Werte zu einem Interferogramm zusammengesetzt (Abb. 5.6). Anhand der Grafik erkennt man auch die Voraussetzung, die für die Durchführung eines step-scan Experimentes notwendig ist. Damit man jedem Zeitpunkt t die entsprechenden x -Werte zuordnen kann, müssen die jeweiligen Intensitäten im Reaktionsverlauf identisch sein, d.h. man benötigt einen reproduzierbaren, periodisch ablaufenden Prozeß.

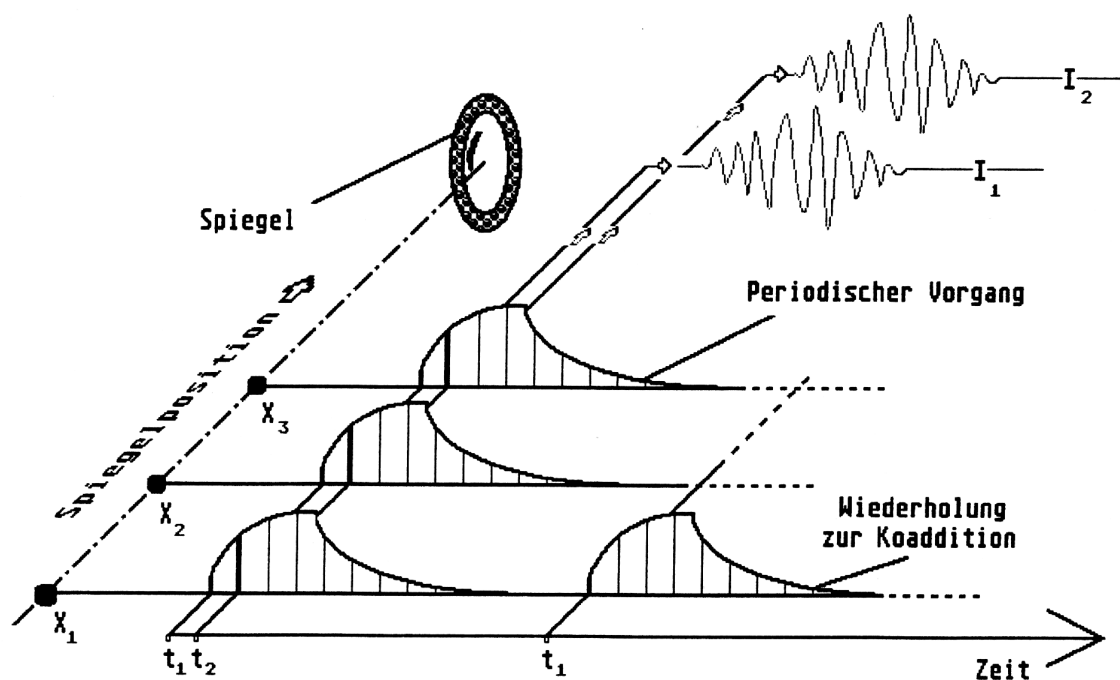


Abb. 5.6 Schematischer Ablauf einer step-scan-Messung an Hand der Orientierung und Relaxation eines Flüssigkristalls beim Ein- und Abschalten eines elektrischen Feldes /55/

In der Abb. 5.6 ist der schematische Verlauf des periodischen Schaltprozesses eines nematischen Flüssigkristalls abgebildet. Man kann den dargestellten Hergang in zwei Teilprozesse einteilen, der für die Untersuchung nematischer Flüssigkristalle kennzeichnend ist. Der Anstieg des Signals ist charakteristisch für die Orientierungsphase der Moleküle (vgl. Kapitel 2), während der nachfolgende Abfall typisch für die Relaxation der Teilchen in den Ursprungszustand ist. Der Intensitätsverlauf einer charakteristischen Absorption während des Polungsprozesses eines ferroelektrischen flüssigkristallinen Polymers ist in Abb. 5.7 dargestellt. Hier wird der Ursprungszustand durch Umpolung des elektrischen Feldes erreicht. Eine Relaxation wie bei den nematischen Flüssigkristallen tritt hier nicht auf (vgl. Kap. 2 und 5).

Durch geeignete Wahl der experimentellen Randbedingungen muß dem System die Möglichkeit gegeben werden, in den Ursprungszustand zurückzukehren, um den periodischen Verlauf zu ermöglichen. Eine Abweichung von dieser Periodizität führt in der Regel zu keinem Ergebnis.

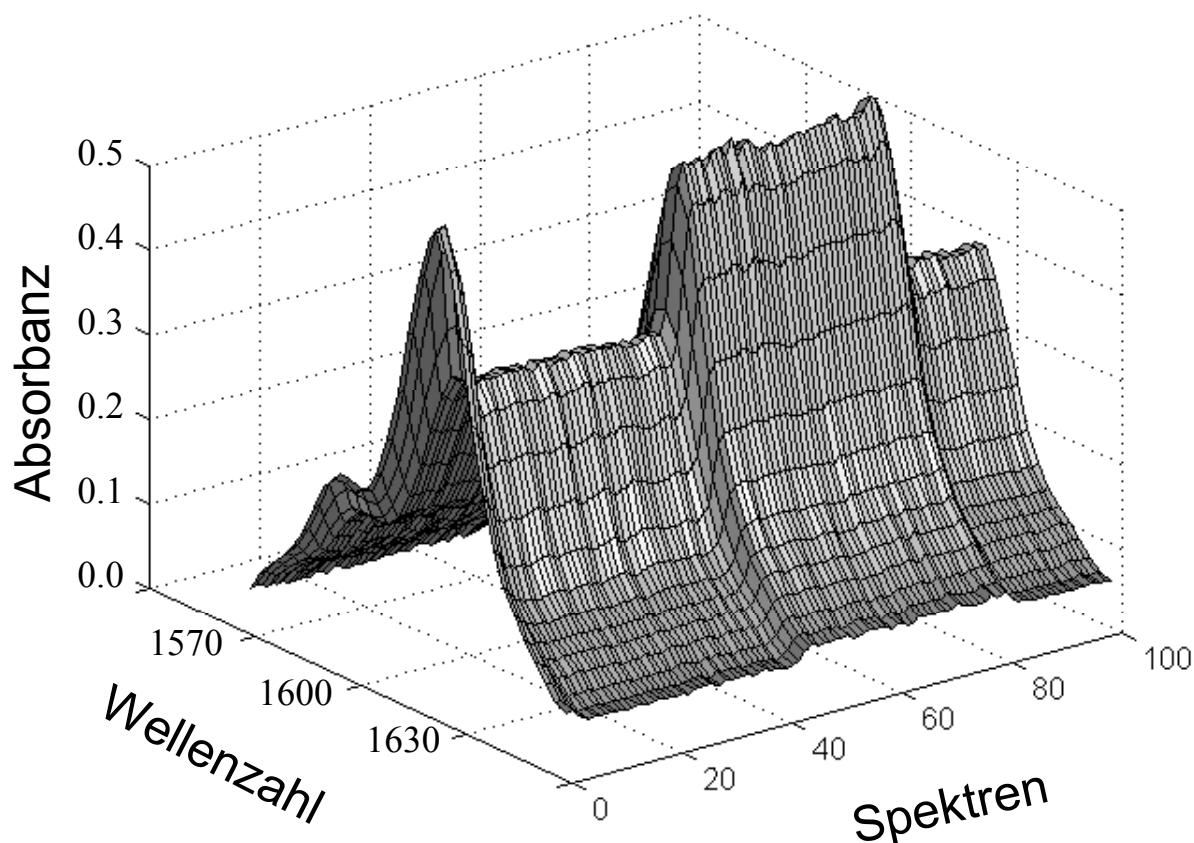


Abb. 5.7 Intensitätsverlauf der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ Absorptionsintensität während des Polungsprozesses eines ferroelektrischen Flüssigkristallpolymers. Die Zeitauflösung der aufgenommenen Spektren beträgt 0,05 ms. Die dargestellten 100 Spektren entsprechen somit einem Zeitraum von 50 ms.

5.2.1 Ansteuerung

Zur Aufnahme der zeitaufgelösten Spektren wurde auf einige vorhandene Geräte zurückgegriffen, die im Rahmen der Dissertation von S. Okretic entwickelt wurden /55/. Eine Vorrichtung, die zur Ansteuerung der nematischen Flüssigkristalle diente, ermöglichte im wesentlichen das Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes für einen periodisch wiederkehrenden, definierten, einstellbaren Zeitraum. Gleichzeitig steuerte sie die Datenaufnahme des Spektrometers, die dann startete, sobald das elektrische Feld eingeschaltet wurde.

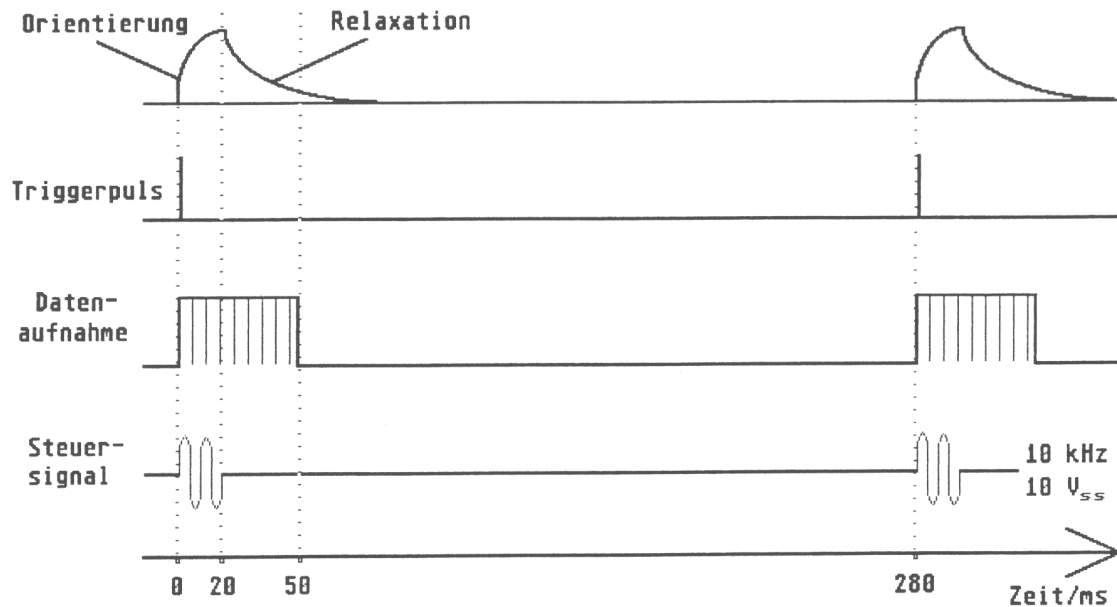


Abb. 5.8 Datenaufnahme und Ansteuerung der Meßzelle zur Orientierung nematischer Flüssigkristalle im elektrischen Wechselfeld.

Die Datenaufnahme bei Polungsvorgängen ferroelektrischer Flüssigkristalle mußte, wie bereits beschrieben, auf andere Art erfolgen, da sich die dynamischen Prozesse wesentlich unterscheiden.

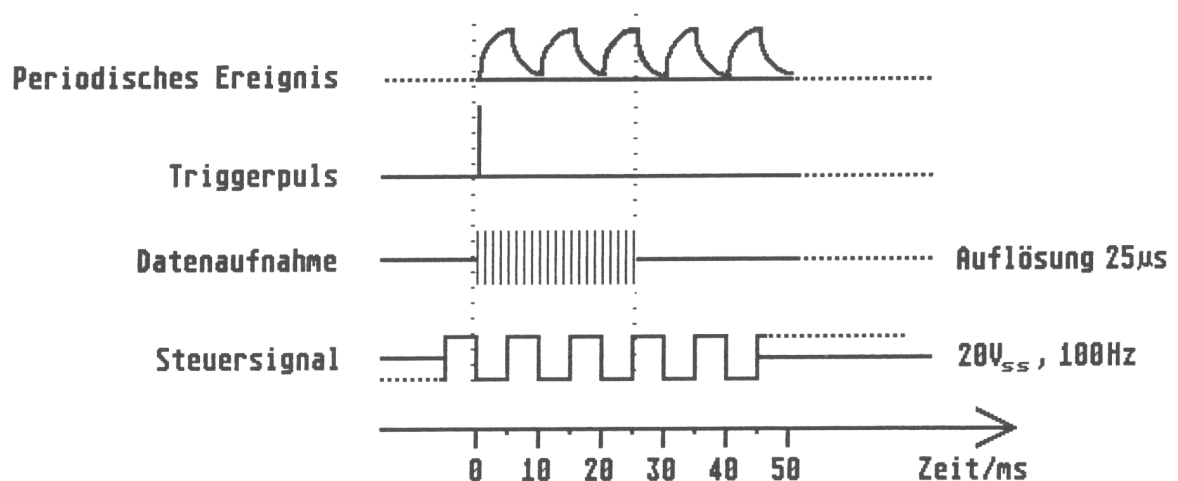


Abb. 5.9 Datenaufnahme und Ansteuerung der Meßzelle zur Reorientierung ferroelektrischer Flüssigkristalle im gepulsten elektrischen Feld

Während der Prozess bei den Nematiten durch eine Orientierungs- bzw. Relaxationsbewegung charakterisiert werden kann, findet bei den ferroelektrischen Flüssigkristallen die Bewegung zwischen zwei definierten Zuständen durch eine Umpolung der elektrischen Feldrichtung statt. Die Ansteuerung dieser Flüssigkristalle erfolgt demnach über ein elektrisches Wechselfeld, welches nicht für einen bestimmten Zeitraum eingeschaltet wird, sondern besteht aus einem Feld, das alternierend zwischen zwei Polungszuständen wechselt (Abb. 5.9).

5.2.2 Meßparameter

Alle vorgestellten Messungen wurden mit einer der drei vorgestellten Meßzellen auf einem IFS28 Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt, das mit einem MCT-Detektor ausgestattet war, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Gemessen wurde mit einer spektralen Auflösung von 8 cm^{-1} in einem Wellenzahlbereich von $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Bei allen Messungen wurde polarisierte IR-Strahlung verwendet, die mit einem KRS-5 Drahtgitter-Polarisator erzeugt wurde. Das Steuersignal wurde von einem Signalgenerator (FM-506) der Firma Conrad geliefert, welches bei der Ansteuerung der ferroelektrischen Flüssigkristalle verstärkt und in der vorher beschriebenen Weise umgewandelt wurde. Die Feldstärke bei den Untersuchungen der Nematiten betrug bis zu 30 Volt bei 10 kHz, die bei den ferroelektrischen Flüssigkristallen bis zu $\pm 110\text{ V}_{\text{SS}}$ bei 25 Hz.

Der beobachtbare Zeitraum der dynamischen Prozesse konnte apparativ bzw. über die eingesetzte Spektrometersoftware gesteuert werden. Da softwaremäßig die Anzahl der Spektren auf 1000 begrenzt und eine maximale Zeitauflösung von $100\text{ }\mu\text{s}$ realisierbar war, ergab sich daraus rechnerisch ein beobachtbarer Zeitraum von 100 ms. Die Zeitspannen der Ansteuerung für die nematischen Flüssigkristalle betrug ca. 25 ms für den Orientierungs- bzw. 270 ms für den Relaxationsprozess (Abb. 5.8). Diese Werte ergaben sich z.T. aus Ergebnissen vorheriger Arbeiten mit diesen Substanzen [55]. Danach sollte der Orientierungsprozeß innerhalb 25 ms abgeschlossen sein und der nachfolgende, relativ lang dauernde Zeitraum, für die Relaxation der Flüssigkristalle ausreichend sein. Da es nicht sinnvoll erschien, 75 ms des relativ lange andauernden Relaxationsprozesses zu detektieren, wurde die Zeitauflösung auf $50\text{ }\mu\text{s}$ eingestellt. Um das Signal – Rausch – Verhältnis (S/N) zu verbessern

(s. Kap. 5.2), bestand die Möglichkeit, die Anzahl an Messungen an jeder Spiegelposition mehrmals ablaufen zu lassen. Mit fünf Koadditionen erreichte man auf diese Weise eine gute Spektrqualität. Durch eine Datenaufbereitung der Spektren, bei der jeweils aus 10 aufeinanderfolgenden Spektren ein Durchschnittsspektrum berechnet wurde, konnte das S/N – Verhältnis weiter verbessert werden. Die Zeitauflösung verringert sich zwar auf 500 μ s, das S/N-Verhältnis entspricht jedoch dem eines aus 50 Datenkoadditionen errechneten Spektrums. Die Spektrenaufbereitung für die Untersuchung der ferroelektrischen Flüssigkristalle erfolgte analog. Die Ansteuerung und Dauer der Datenaufnahme unterschied sich jedoch von der der Nematen (Abb. 5.8 und Abb. 5.9). Aus Vorexperimenten und aus der Literatur ergab sich eine Ansprechzeit (der Zeitraum den die Moleküle benötigen um in den anderen Polungszustand zu gelangen) von ca. 10 ms. Daher wurde ein Rechtecksignal mit einer Frequenz von 25 Hz angelegt. Die gesamte Dauer eines kompletten Polungsprozesses betrug somit 40 ms, was durch die eingestellte Zeitauflösung von 50 μ s und 1000 Spektren, entsprechend 50 ms, gut detektiert werden konnte (Abb. 5.10). Die Dauer einer gesamten Messung zur Reorientierung der ferroelektrischen Substanz war erheblich kürzer, da der relativ lange Relaxationszeitraum entfiel.

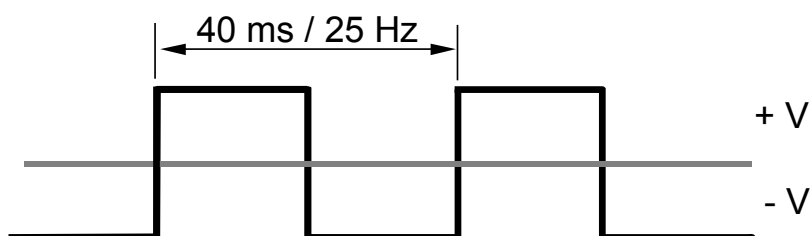


Abb. 5.10 Feldpolung und Periodendauer des angelegten Wechselfeldes bei der Reorientierung ferroelektrischer Flüssigkristalle.

5.3 Untersuchte Substanzen

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse aus den Messungen von drei verschiedenen flüssigkristallinen Substanzen vorgestellt. Bei zwei von ihnen handelt es sich um nematische Flüssigkristalle, bei dem dritten um ein ferroelektrisches Seitenkettenpolymer auf Polysiloxanbasis. Die nematischen Flüssigkristalle stammen von der Firma Merck, während das dritte von E. Gebhardt aus der Arbeitsgruppe R. Zentel synthetisiert und freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde [56, 57]. Die Molekülstrukturen mit zugehörigem Spektrum sowie Übergangstemperaturen und die Bandenzuordnungen sind in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.

Zusätzlich sind ausgewählte Schwingungen gekennzeichnet, die charakteristisch für einzelne Molekülsegmente sind und zur Auswertung herangezogen wurden.

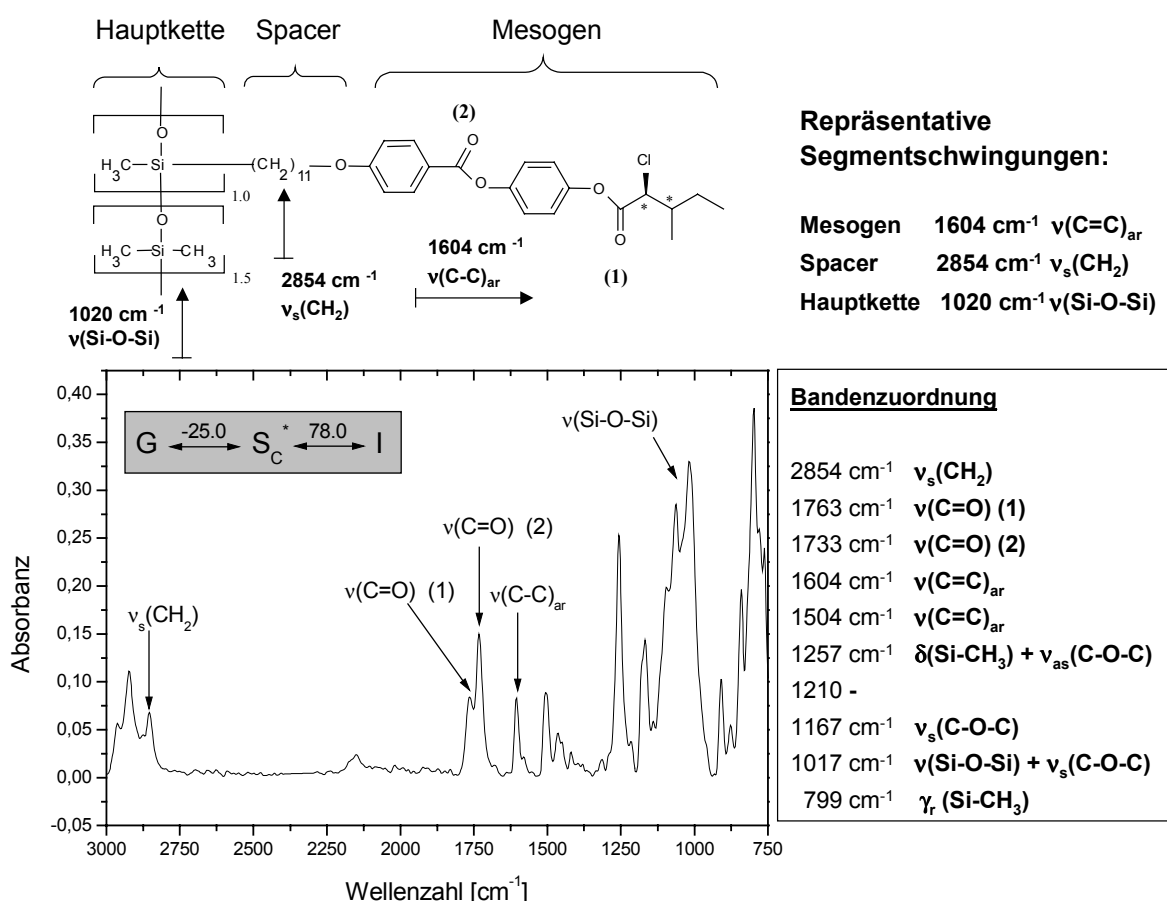


Abb. 5.11 Ferroelektrisches Seitenkettenpolymer auf Polysiloxanbasis (Struktur, Phasenübergänge, Spektrum, Bandenzuordnung)

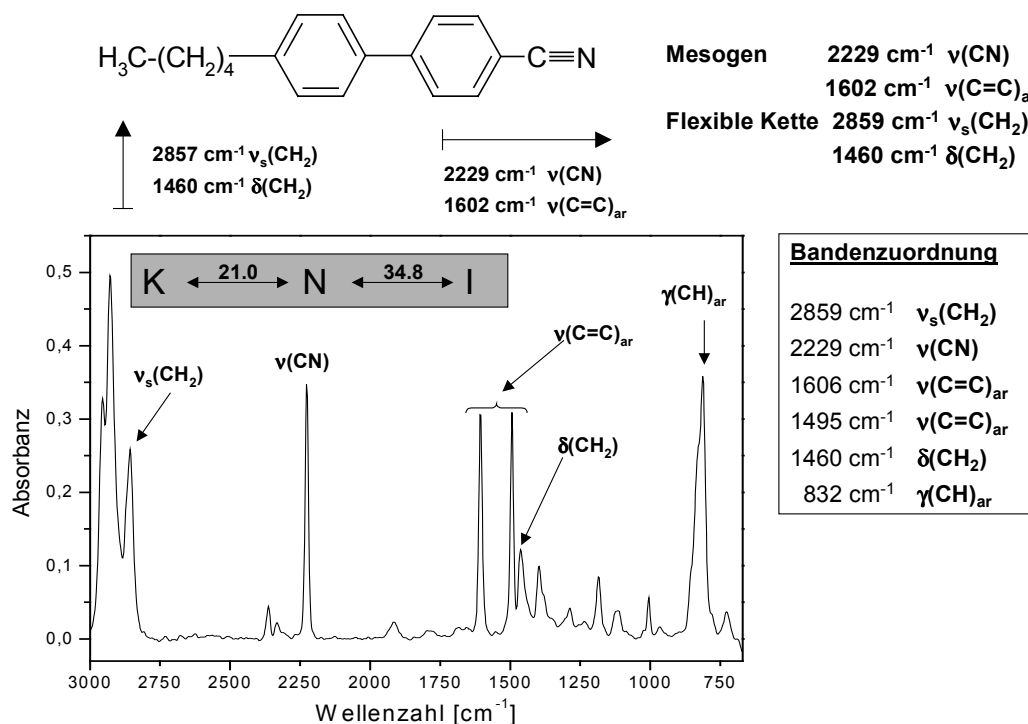


Abb. 5.12 Nematischer Flüssigkristall (4-n-Pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB)
(Struktur, Phasenübergänge, Spektrum, Bandenzuordnung)

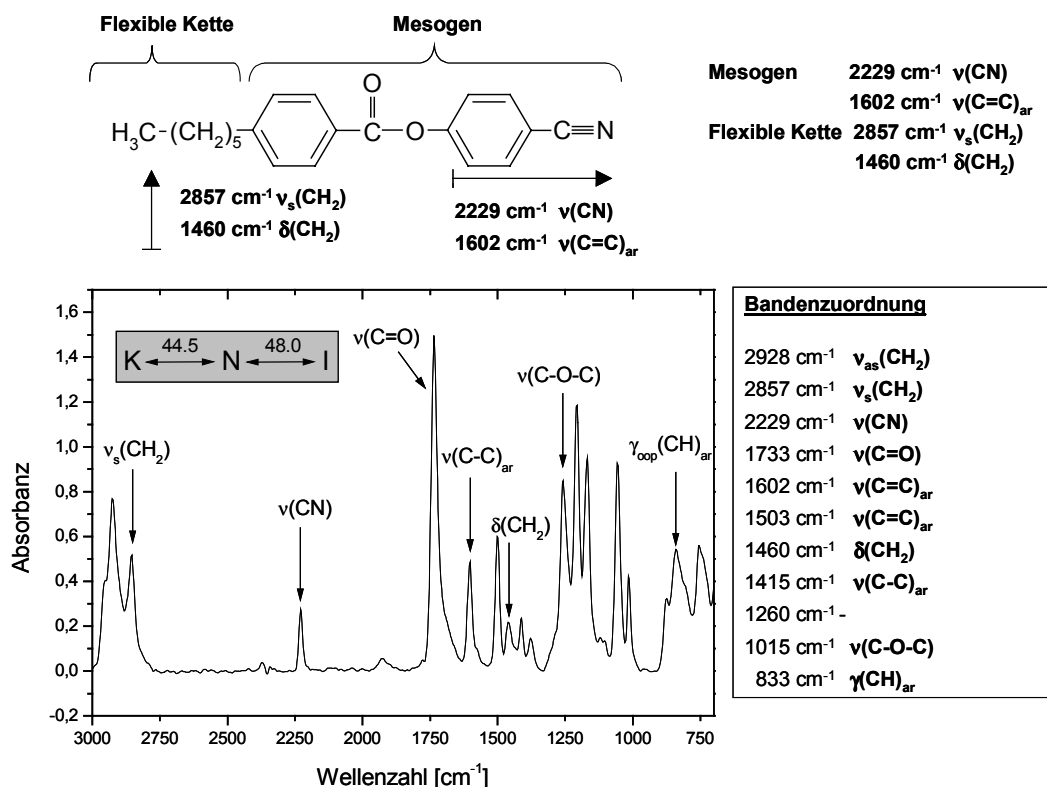


Abb. 5.13 Nematischer Flüssigkristall p-Cyanophenyl-p-n-hexylbenzoat (6CPB)
(Struktur, Phasenübergänge, Spektrum, Bandenzuordnung)

5.3.1 Auswertung ausgewählter Absorptionsbanden

Die Untersuchung der Orientierungsbewegung einzelner Molekülsegmente der oben aufgeführten Verbindungen erfolgte mit polarisierter IR-Strahlung. Dadurch war es möglich, die Lage der für die einzelnen Molekülgruppen repräsentativen ÜM bezüglich der Polarisationsrichtung der Strahlung zu bestimmen. Dies ergibt sich aus den allgemeinen Grundsätzen der Wechselwirkung von IR-Strahlung mit Materie, nach der eine maximale Absorbanz resultiert, wenn der betreffende Übergangsmomentvektor und der elektrische Feldvektor der Strahlung parallel sind /11/. Analog erhält man ein Absorbanzminimum bei senkrechter Lage beider Vektoren zueinander.

Die Lage der Übergangsmomente der ausgewählten Schwingungen, die für die betreffenden Molekülsegmente, Mesogen, flexible Kette und Hauptkette (ferroelektrisches Seitenkettenpolymer) charakteristisch sind, wurden in den Abb. 5.11 – Abb. 5.13 bereits dargestellt. Die Auswertung dieser Absorptionsintensitäten erfolgte über die Ermittlung der Flächenintegrale, die mit einem U. Hoffmann entwickelten Programm vorgenommen wurde /58/. Die Bestimmung dieser Flächen geschieht über die Festlegung einer Basislinie und entsprechender Grenzen, innerhalb derer die Integration erfolgt. Ein Beispiel dieser Auswahl ist in Abb. 5.14 für das FLCP wiedergegeben. Die Einstellungen dieser Parameter wurden bei allen Spektren für die jeweiligen Absorptionsintensitäten beibehalten, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

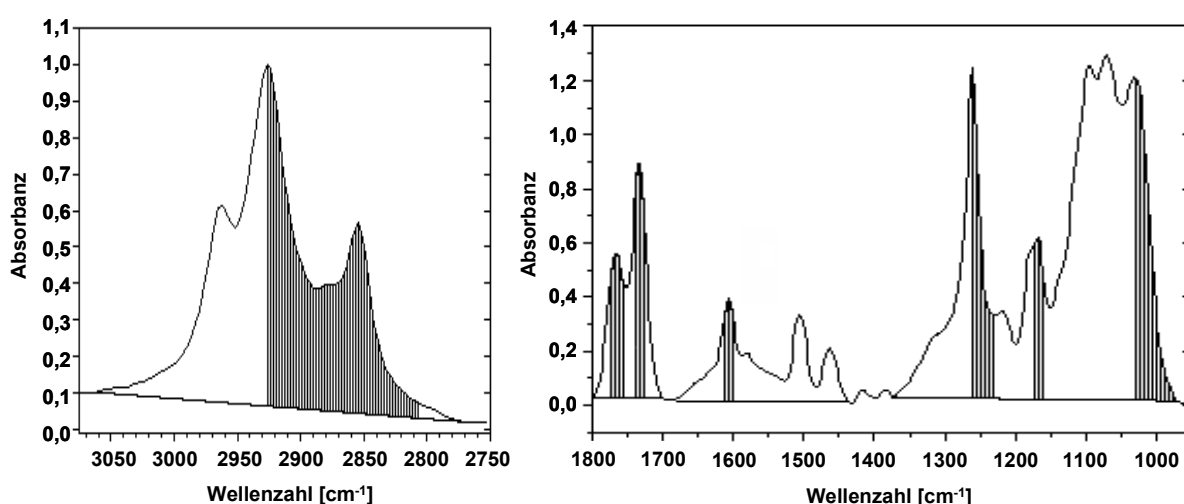


Abb. 5.14 Darstellung der Intensitätsauswertung ausgewählter Absorptionsbanden

Für die Auswertungen der Orientierungsbewegung des Mesogens und der Methylenkette wurden bei allen Substanzen die $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ – Streckschwingung der Phenylringe bzw. die aliphatische $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ –Schwingung verwendet. Für die Charakterisierung der Polysiloxanhauptkette wurde auf die Siloxanschwingung $\nu(\text{Si-O-Si})$ bei 1020 cm^{-1} zurückgegriffen (s. Abb. 5.11). Für die Darstellung der relativen Position einzelner Molekülsegmente in Polarplots (Kap. 5) wurden auch andere Absorptionsintensitäten (z.B. $\nu(\text{C}=\text{O})$) verwendet.

5.3.2 Normierungen

Um den Vergleich verschiedener Absorptionsintensitäten zu ermöglichen, wurden deren Intensitäten einer Normierung unterzogen. Man unterscheidet hierbei zwischen einer relativen Normierung und einer Standardnormierung bzw. einer normierten Absorbanz [55]. Bei beiden Normierungen wird eine Differenz zwischen einer Bandenintensität zu einem beliebigen Zeitpunkt und einer Bandenintensität zu einem Zeitpunkt, bei dem das Feld ein- oder ausgeschaltet wird, gebildet. Zu diesem Zeitpunkt ist die Stärke dieser Absorption entweder maximal oder minimal. Diese Differenz wird bei der relativen Absorbanz zu diesem Maximal – bzw. Minimalwert ins Verhältnis gesetzt - der Aussagegehalt der jeweiligen Berechnungsart ist äquivalent, lediglich die grafische Darstellung der entsprechenden Werte ist unterschiedlich. In Gl. 5-2 ist die relative Absorbanz für den maximalen Absorbanzwert dargestellt.

Gl. 5-2

$$A_r = \frac{A - A_{\text{max}}}{A_{\text{max}}}$$

Bei der normierten Absorbanz (Gl. 5-3) wird ebenfalls eine Differenzbildung vorgenommen. Ins Verhältnis gesetzt wird aber diesmal die Differenz, die sich aus dem Minimal- und Maximalwert der Meßserie ergibt. Diese Art der Normierung ermöglicht einen Vergleich von Intensitätsverläufen um z.B. Unterschiede in Orientierungsgeschwindigkeiten erkennen zu können.

Gl. 5-3

$$A_n = \frac{A - A_{\text{max}}}{A_{\text{min}} - A_{\text{max}}}$$

Bei der Untersuchung von Flüssigkristallen werden demnach mittels der relativen Absorptionsintensität Informationen über den erhaltenen Orientierungsgrad erhalten, während die normierte Absorbanz die Reaktionszeit des Systems auf ein elektrisches Feld wiedergibt.

5.3.3 Bestimmung von Schichtdicken über Interferenzmaxima

Bei zahlreichen infrarotspektroskopischen Messungen, z.B. bei Folien, können sich durch Mehrfachreflexion an den Oberflächen, Interferenzmuster in den Spektren bilden. Diese wirken sich oft störend aus und sind daher nicht erwünscht. Andererseits stellen diese Interferenzen eine Möglichkeit dar, die Probendicken, d.h. eigentlich die Abstände der Oberflächen zueinander, an denen die Strahlung reflektiert wird, zu berechnen [58, 59].

Dies ist mit der folgenden Gl. 5-4 möglich, in der d für die Schichtdicke, n für die Anzahl an Interferenzen sowie $\tilde{\nu}$ für die Wellenzahl stehen

$$\text{Gl. 5-4} \quad d = \frac{2}{n} \frac{1}{\Delta \tilde{\nu}}$$

Diese Methode wurde teilweise zur Berechnung der Elektrodenabstände verwendet.

5.4 Probenvorbehandlung

Neben der Zellkonstruktion, in der sich die flüssigkristalline Substanz in einer Kondensator- oder Sandwichgeometrie zwischen zwei parallelen Elektroden befindet, muß das System in einer uniaxialen Ausrichtung vorliegen, damit die Prozesse untersucht werden können. Für die Versuche mit den nematischen Flüssigkristallen wurden deshalb die Elektroden mit einem Polyimid (PI) beschichtet. Die PI-Schicht wurde auf die Germaniumelektroden durch eine sogenannte „spin-coating“-Technik aufgebracht. Bei dieser Technik werden die Elektroden in einer zentrifugenähnlichen Apparatur zur Rotation gebracht und mit der Polymerlösung (Liquicoat®PI) benetzt. Auf diese Weise erzeugt man laut Herstellerangaben (Firma Merck) eine Schichtdicke von 40 nm bei 2000 – 3000 U min⁻¹ [2]. Nach dem Beschichtungsvorgang wer-

den die Elektroden in einem Ofen bei 220 °C getrocknet. Polyimidbeschichtungen zeichnen sich durch ihre hohe mechanische und thermische Stabilität aus und werden daher bevorzugt als Beschichtungsmaterial für Flüssigkristallanzeigen eingesetzt (s. Kap. 2). Sie dienen zur Erzeugung der gewünschten Anisotropie der Flüssigkristallmoleküle, was durch eine mechanische Behandlung nach der Beschichtung erreicht wird. Bei diesem Verfahren wird auf der Oberfläche eine feine Rillenstruktur erzeugt, indem man die PI-beschichteten Ge-Kristalle an eine drehbare Rolle preßt, auf die ein Polyamidgewebe gespannt ist. Nach dieser mechanischen Vorbehandlung wurden die beschichteten Kristalle zum Aushärten des Polymers für weitere vier Stunden bei 250 °C im Ofen erhitzt. Die Bildung des Polyimids geschieht dabei über eine Ringschlußreaktion der Polymervorstufe (Polyamidocarbonsäure) (Abb. 5.15).

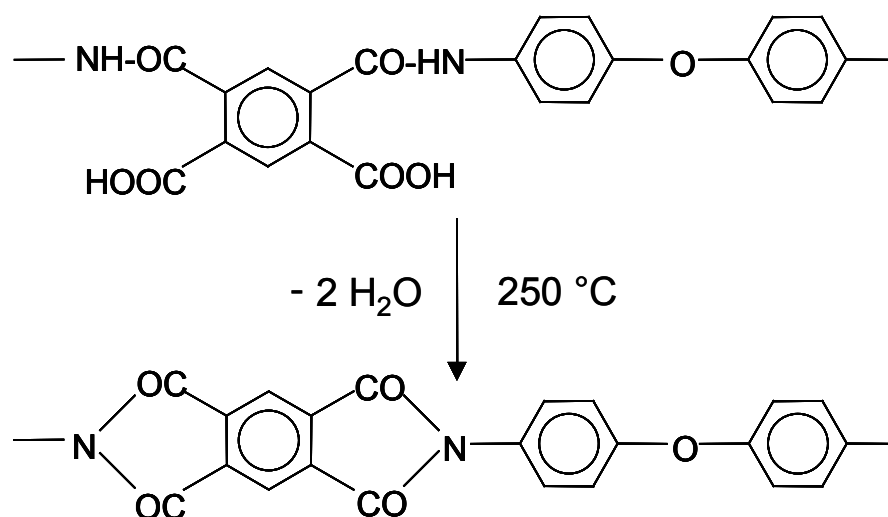


Abb. 5.15 Ringschlußreaktion der Polyimidocarbonsäure zum Polyimid

Für die Durchführung der Messungen war es unerlässlich „Background-Spektren“ aufzunehmen, um eventuell auftretende, störende Absorptionen der PI-Beschichtung in den Spektren zu kompensieren. Gleichzeitig konnte anhand der Background-Spektren kontrolliert werden, ob die Ringschlußreaktion der Polymervorstufe zum endgültigen Polyimid vollständig abgelaufen war. Im nachfolgenden PI-Spektrum einer beschichteten Germaniumoberfläche erkennt man die Vollständigkeit der Reaktion am Fehlen der Amid-Schwingungen bei 3300 cm^{-1} ($\nu(\text{NH})$), 1650 cm^{-1} ($\nu(\text{C=O})$, Amid I) und 1540 cm^{-1} ($\nu(\text{C-N}) + \delta(\text{NH})$, Amid II) (Abb. 5.16).

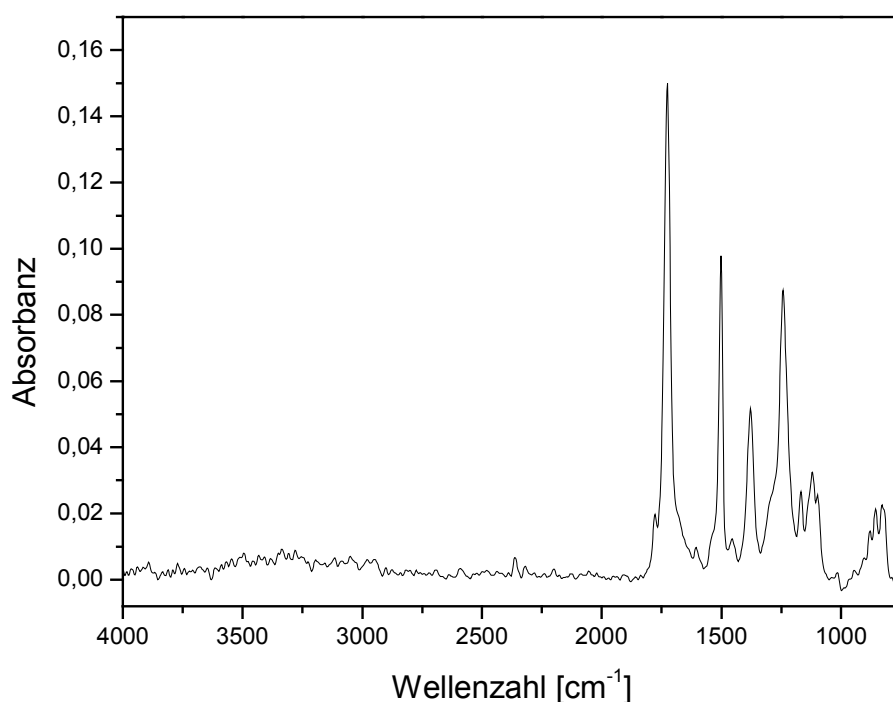


Abb. 5.16 FTIR-Spektrum einer Polyimidbeschichtung auf einer Germaniumoberfläche

Die erzeugte Rillenstruktur induziert in dem flüssigkristallinen Material eine Vororientierung derart, daß sich die Moleküle bevorzugt parallel dazu ausrichten /69/. Dies kann experimentell belegt werden und wurde bereits im vorigen Abschnitt diskutiert. Eine Vororientierung der ferroelektrischen Flüssigkristalle wurde durch eine „Scher-methode“ induziert /61, 62, 66, 67/. Hierbei befüllt man zunächst die Meßzelle, bestehend aus den zwei parallel angeordneten Germanium Kristallen (Abb. 5.2–Abb. 5.4). Bei hoher Temperatur (ca. 80°C) wird die Substanz durch die Kapillarkräfte in die Meßzelle eingesaugt. Danach werden die beiden Ge-Plättchen während des Abkühlvorganges mit einer speziell angefertigten Halterung mehrmals gegeneinander in einer definierten Richtung geschert (Abb. 5.17).

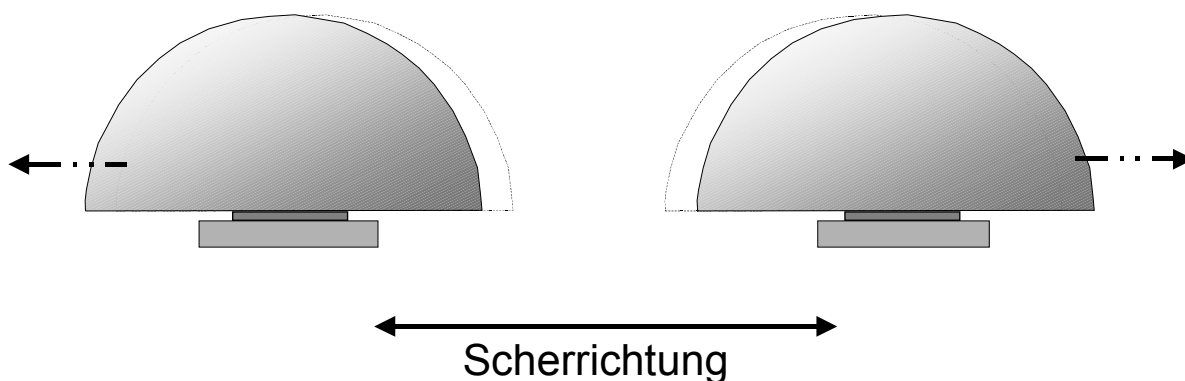


Abb. 5.17 Prinzip des Schervorganges

Die Orientierung der flüssigkristallinen Polymere, die durch diese Behandlung erreicht wird, wird in Kapitel 5 diskutiert.

Andere Möglichkeiten der Untersuchung von flüssigkristallinen Systemen erfolgen über Polyvinylalkoholbeschichtungen, die analog behandelt werden. Als Zellmaterial sind zudem oftmals BaF_2 oder CaF_2 – Plättchen im Einsatz, die mit einer dünnen, leitenden Schicht aus ITO (indium tin oxide) belegt sind. Diese sind im UV und im infraroten Bereich bis ca. 1000 cm^{-1} transparent [68/].

5.5 Orientierungsgeometrie

Nachdem die Probenpräparation abgeschlossen war und die Germaniumkristalle in die Zelle eingesetzt wurden, war die Apparatur bereit für die Messungen. Die Zellgeometrie und die Lage der Reibe- bzw. Scherrichtung bzgl. der Polarisationsrichtung der IR-Strahlung sind in Abb. 5.18 dargestellt. Durch die Anfertigung eines sogenannten Polarplots wurde sowohl im Transmissions- als auch im ATR-Modus die exakte Orientierung der Moleküle innerhalb der Zelle ermittelt. Das war notwendig, damit eine Referenzrichtung festgelegt werden konnte, nach der in den zeitaufgelösten Experimenten die Polarisationsrichtung der Strahlung ausgerichtet werden konnte. Als Referenzabsorption wurde die aromatische Valenzschwingung $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ bei 1604 cm^{-1} ausgewählt (s. Abb. 5.11 - Abb. 5.13), deren Übergangsmoment parallel zur Mesogenhauptachse liegt. Mit Hilfe der Polarplots konnte somit die Lage bezüglich der Reibe- bzw. Scherrichtung kontrolliert werden. Zur Charakterisierung der Orientierung des Spacers bzw. der flexiblen Kette wurde die aliphatische Valenzschwin-

gung bei 2860 cm^{-1} ausgewählt. Die $\nu(\text{Si-O-Si})$ –Schwingung bei 1020 cm^{-1} wurde zur Beschreibung der Polysiloxanhauptkette des FLCP's herangezogen. Die alternative $\delta(\text{Si-CH}_3)$ -Schwingung zur Charakterisierung der Hauptkette bei 1267 cm^{-1} wurde zwar oft zur Auswertung herangezogen [61, 63], ist aber z.T. umstritten [70], da sie zu einem nicht vernachlässigbaren Anteil von der $\nu(\text{C-O-C})$ - Absorbanz überlagert wird.

Zur Erzeugung eines Polarplots im Transmissionsexperiment verblieb die Probe in einer bestimmten Position. Wie in Abb. 5.18 dargestellt, lag die Probe bei den Transmissionsaufnahmen (Bild A) mit der Scherrichtung in p-Polarisationsrichtung (0°). Der Polarisator wurde dann im Uhrzeigersinn, beginnend bei 0° in jeweils 10° Abständen bis 180° gedreht.

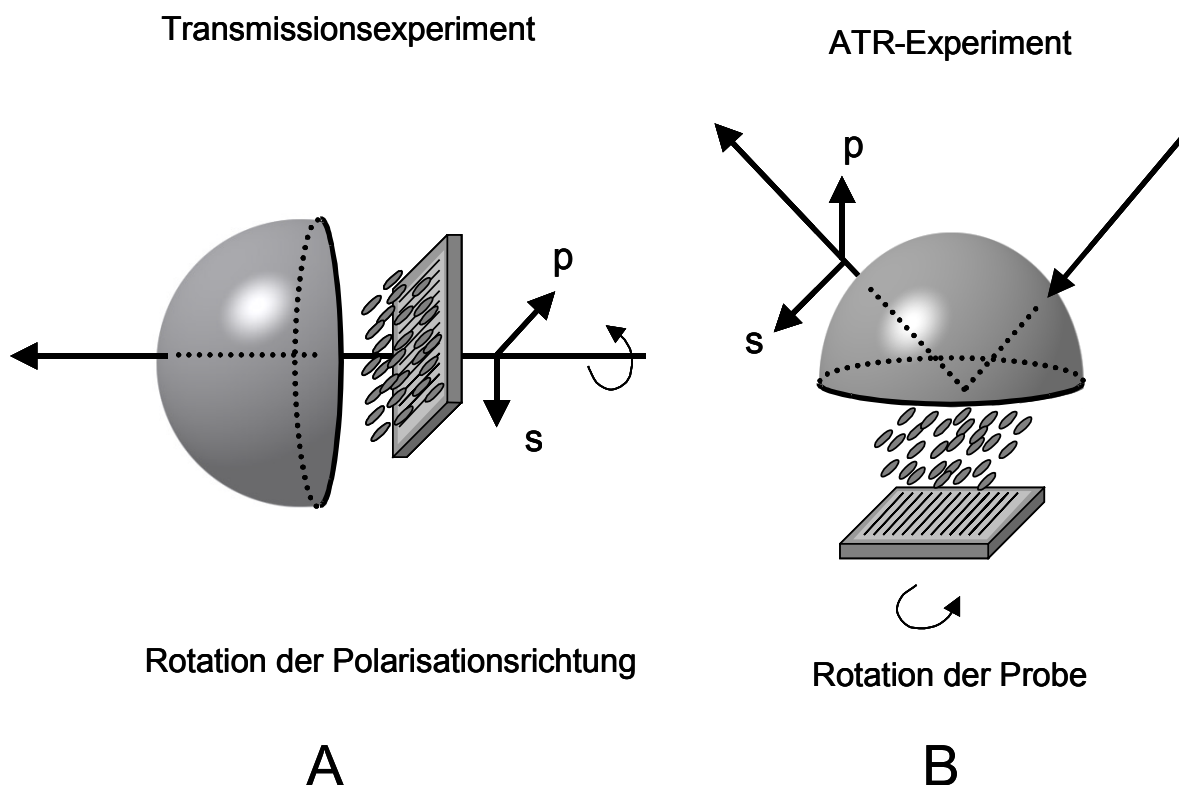


Abb. 5.18 Prinzipielle Zellgeometrie in Transmission (A) und ATR (B). Zur Erzeugung von Polarplots der nematischen LC's wurde bei 0 V im Transmissionsexperiment der Polarisator aus der p-Polarisationsrichtung von 0° bis 180° , im ATR-Experiment die Probe aus der s-Polarisationsrichtung von 90° bis 270° gedreht. Bei der Untersuchung der ferroelektrischen LC's wurde für die Messungen jeweils eine Spannung von +25 V bzw. –25 V verwendet.

Zur Erzeugung der Polarplots wurden die Messungen der Nematen im stromlosen Zustand, die der ferroelektrischen LC's bei zwei unterschiedlichen Spannungen (± 25 V) verwendet.

Für analoge Aufnahmen im ATR-Modus wurde die Zelle gewissermaßen aus der Transmissionsanordnung „gekippt“, wie es in Abb. 5.18, Bild B, angedeutet ist. Dabei war darauf zu achten, daß die Vorzugsrichtung, d.h. die Reibe- bzw. die Scherrichtung der Probe in s-Polarisationsrichtung lag. Danach wurde der Polarisator in s-Polarisation (90°) fixiert und die Probe von 90 - 270° , ebenfalls in 10° Schritten gedreht. Als Bezugsrichtung für die Positionierung des Kristalls diente eine Markierung an der Zelle, die mit der Reibe- bzw. Scherrichtung übereinstimmte.

Auf diese Weise erhielt man 18 Spektren, die für die Erzeugung eines Polarplots ausreichten. Die restlichen Werte der einzelnen Polarisationswinkel konnten durch einfaches Duplizieren der entsprechenden Werte erhalten werden. So entspricht beispielsweise der Absorptionswert, den man für den Polarisatorwinkel bei 240° erhält, seinem Analogon bei 60° .

Da für die Präsentation der Polarplot-Ergebnisse die Problematik bestand, daß die Vorzugsrichtung in Transmission in Richtung der p-Polarisation (0°) und im ATR-Modus die Fixierung der Polarisatorstellung in s-Polarisationsrichtung (90°) weist, wurde bei der Darstellung der Daten, die Reibe- bzw. Scherrichtung (Transmissionsexperimente) und die fixierte Polarisatorstellung generell in 90° -Richtung gesetzt und in den Graphiken entsprechend markiert.

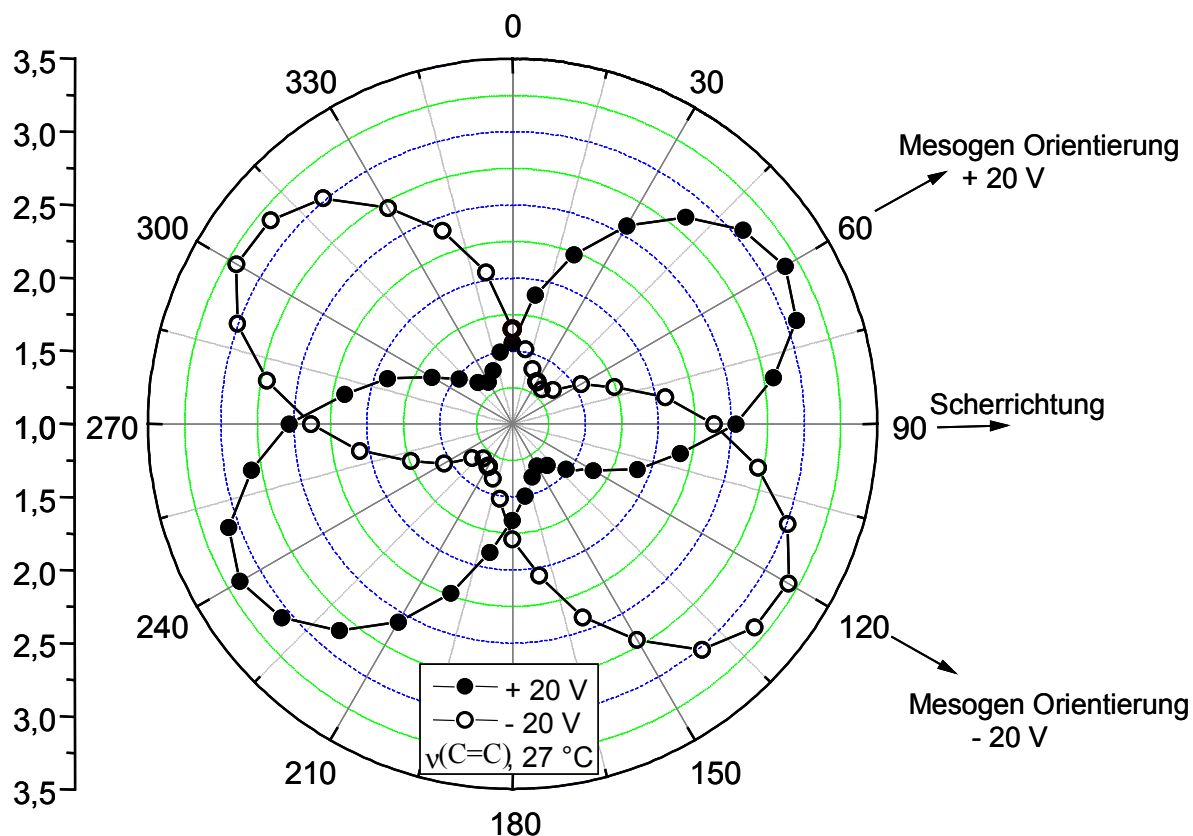


Abb. 5.19 Zur Interpretation eines Transmissions-Polardiagrammes, beispielhaft dargestellt am Diagramm der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Absorption des ferroelektrischen LC Polymers bei $\pm 20 \text{ V}$ und 27°C .

Durch die Messung der Spektren bei den einzelnen Polarisatorstellungen ist es möglich, die molekulare Orientierung innerhalb der Zelle näher zu untersuchen. Die höchste Intensität entspricht der parallelen Ausrichtung des Polarisators zum Übergangsmoment der betrachteten Schwingung und damit gleichzeitig ihrer Orientierung bezüglich einer Vorzugsrichtung, wie z.B. der Scherrichtung der Elektroden. Wie man anhand des Polarplots in Abb. 5.19 beispielhaft erkennen kann, wäre die Mesogenausrichtung in beiden Polungszuständen um 30° bezüglich der Vorzugsrichtung (hier der Scherrichtung) geneigt.

Ähnliches gilt für die Interpretation eines ATR-Polarplots (Abb. 5.20). Während im Transmissionsexperiment die Probe in einer Position verbleibt und der Polarisator gedreht wird, wird im ATR-Experiment das umgekehrte Verfahren angewendet. Dort wird der Polarisator während der Aufnahmen in einer bestimmten Position belassen und die Probe anhand der Referenzrichtung (Scherrichtung) von 90° bis 270° gedreht. Wenn das betreffende Übergangsmoment einer Schwingung des Moleküls pa-

parallel zum Polarisator eingestellt wird, erhält man maximale Absorption. Da man die Probe anhand der Markierung (Referenzrichtung) an der Zelle gedreht hat, ist somit die Lage des entsprechenden Molekülsegmentes zu dieser Markierung bekannt. Man kann sich den Sachverhalt auch weiter vereinfachen, indem man die Polarisatorrichtung mit der Referenzrichtung (Scherrichtung) gleichsetzt und die Position der maximalen Absorbanz betrachtet. Dieses Maximum gibt dann die relative Lage des entsprechenden ÜM zur Referenzrichtung wieder. In der nachfolgenden Abb. 5.20 ist beispielhaft ein solches Polardiagramm dargestellt.

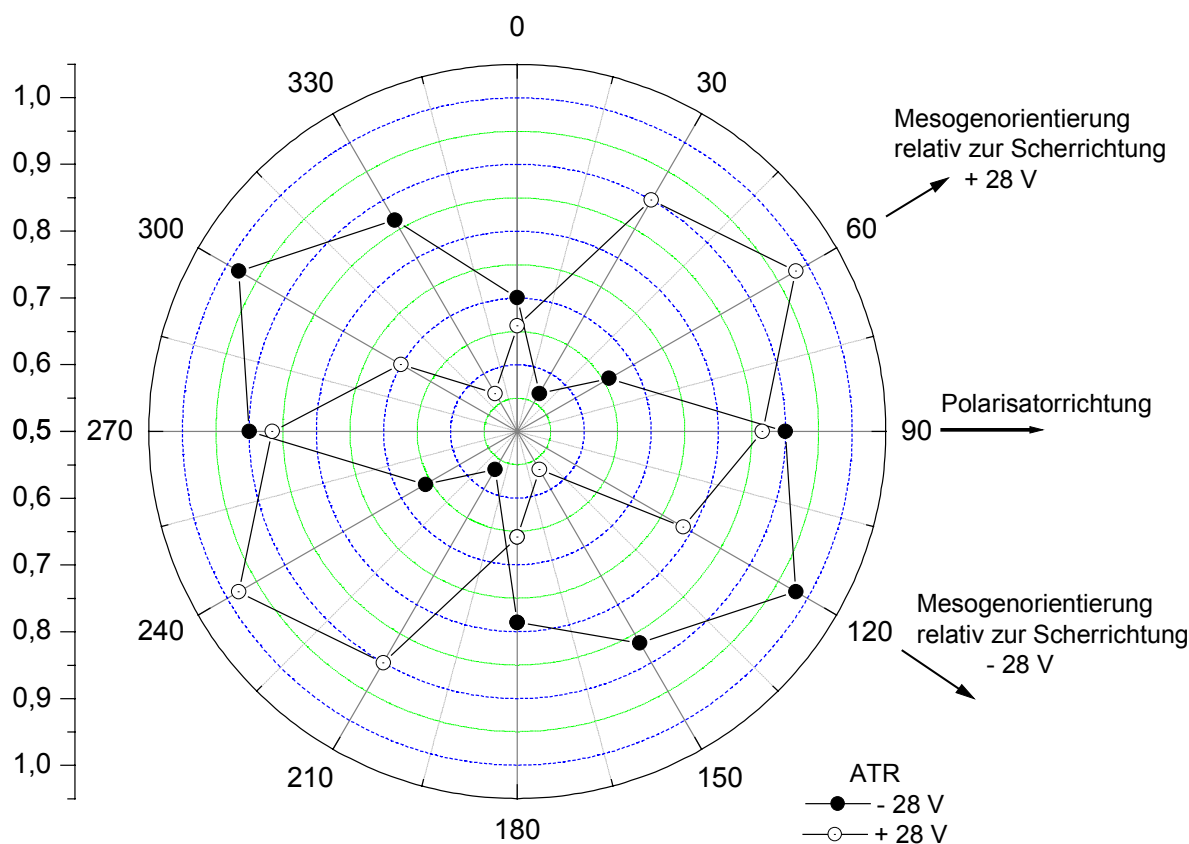


Abb. 5.20 Darstellung eines ATR-Polarplots der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ Absorption des ferroelektrischen LC Polymers in den beiden Polungszuständen ($\pm 20 \text{ V}$, 46°C). Da im ATR-Modus die Probe gedreht wird, ist im Gegensatz zum Transmissionsexperiment die fixierte Polarisatorstellung markiert.

Bei der Erstellung eines Polarplots für einen nematischen Flüssigkristall muß natürlich die unterschiedliche Orientierungsbewegung berücksichtigen werden. Geht man von einer parallelen Orientierung der Moleküle bezüglich der Reiberichtung aus (bei 5CB und 6CPB), so erhielte man für die $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ -Absorption eine ähnliche Intensi-

tätsverteilung in dieser Referenzrichtung („Erdnussform“) wie bei einem Polungszustand des ferroelektrischen LC's (± 20 V) in Abb. 5.20. Diese Intensitätsverteilung würde man jedoch nur im stromlosen Zustand erhalten (Transmission), da im geschalteten Zustand die ÜM der mesogenen Segmente bevorzugt parallel zur Fortpflanzungsrichtung des IR-Strahles liegen und durch die verschiedenen Polarisationsrichtungen nicht differenzierbar sind.

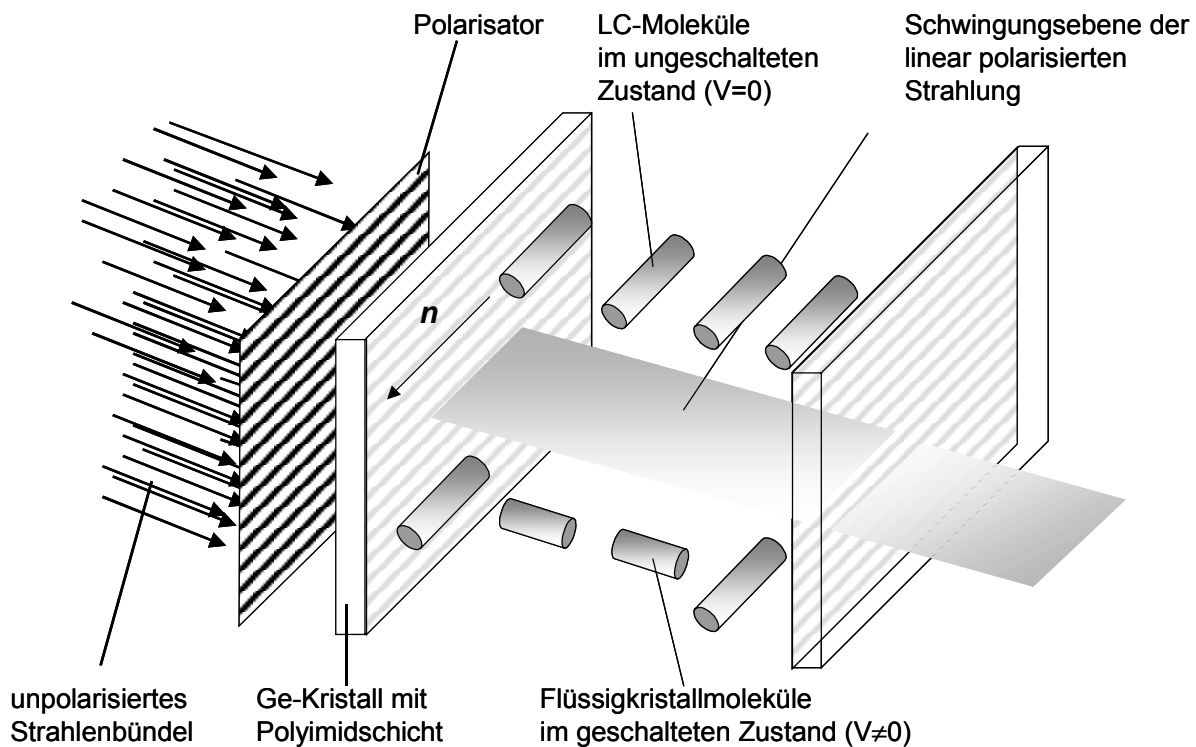


Abb. 5.21 Schematische Darstellung der Zellgeometrie für nematische Flüssigkristalle im Transmissionsmodus

Für die Experimente im Transmissionsmodus wurde der Polarisator parallel zur Mesogenausrichtung, im ATR-Modus dagegen die Mesogenausrichtung parallel zur s-Polarisation gestellt. Dies wird in Abb. 5.22 und Abb. 5.23 durch die Direktorrichtungen verdeutlicht, die je nach Experiment parallel zu einer der eingezeichneten Polarisationsrichtungen ist.

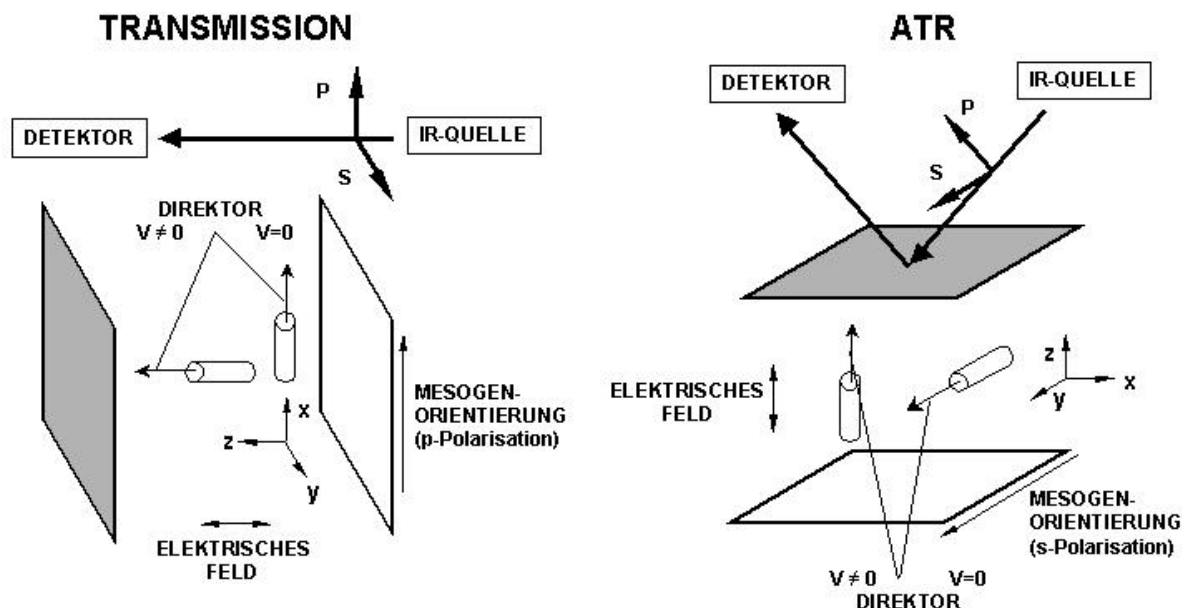


Abb. 5.22 Darstellung der Experimentgeometrie für die nematischen Flüssigkristalle hinsichtlich der Polarisatorstellung im Transmissions- bzw. ATR-Modus sowie der Molekülorientierung im stromlosen Zustand bzw. im elektrischen Feld

Der Grund für diese Experimentgeometrien liegt in der Orientierungsbewegung der Moleküle während des Schaltprozesses. Da der Polarisator jeweils parallel zum Mesogen ausgerichtet wurde, erwartet man immer eine Intensitätsabnahme der Absorbanz während der Orientierung (entsprechend erhält man eine Intensitätszunahme für Segmente, deren ÜM senkrecht zur Mesogenhauptachse verläuft, (s. Abb. 6.15). Auch beim ferroelektrischen Flüssigkristall nimmt die Intensität ab, da sich das ÜM der beobachteten Schwingungen, die repräsentativ für das Mesogen sind, aus der maximalen Überlagerung mit der Polarisationsrichtung der IR-Strahlen herausbewegt (s. Abb. 5.23). Die Bewegungsrichtung der ferroelektrischen Moleküle zwischen beiden Polungszuständen vollzieht sich auf einer Kegelmantelfläche wie sie in Abb. 5.23 schematisch dargestellt ist.

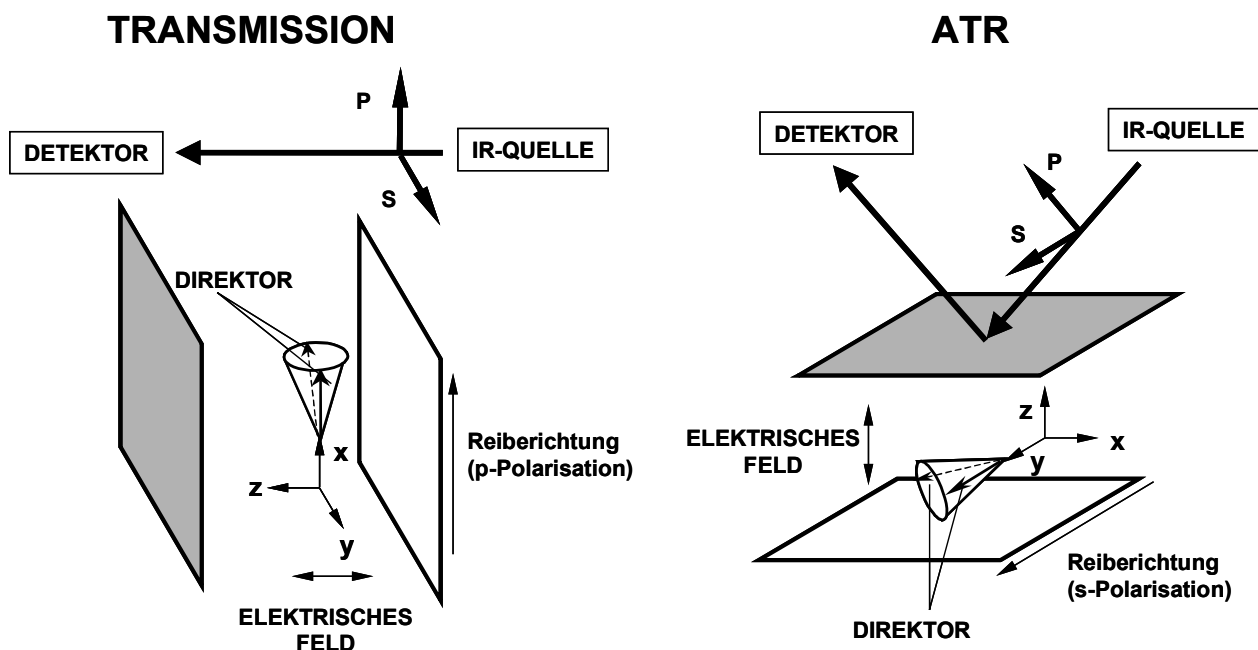


Abb. 5.23 Darstellung der Experimentgeometrie für das ferroelektrische LC-Polymer hinsichtlich der Polarisatorstellung im Transmissions- bzw. ATR-Modus

Eine Übersicht über die Eindringtiefen des evaneszenten Feldes in die Probe ist für einige Einfallswinkel und Wellenzahlen in Tab. 1 wiedergegeben.

Tab. 1 Eindringtiefen in μm bei ausgewählten Wellenzahlen

Einfallswinkel	Eindringtiefe (μm) für verschiedene Wellenzahlen							
	2854 cm^{-1}	2232 cm^{-1}	1742 cm^{-1}	1604 cm^{-1}	1500 cm^{-1}	1450 cm^{-1}	1207 cm^{-1}	825 cm^{-1}
24°	0,885	1,132	1,450	1,575	1,684	1,742	2,093	3,062
28°	0,494	0,631	0,809	0,878	0,939	0,972	1,167	1,708
32°	0,372	0,476	0,610	0,663	0,708	0,733	0,880	1,288
36°	0,308	0,394	0,505	0,548	0,586	0,606	0,728	1,066
40°	0,267	0,342	0,438	0,475	0,508	0,526	0,631	0,924
45°	0,233	0,297	0,381	0,414	0,443	0,458	0,550	0,805

6 Meßergebnisse

6.1 5CB

6.1.1 Statische Messungen

Zur Ermittlung der Orientierung der Flüssigkristallmoleküle innerhalb der Zelle wurden mehrere statische Messungen mittels polarisierter Strahlung aufgenommen. Die experimentelle Anordnung, wie z.B. die Lage der Vorzugsrichtung gegenüber der Polarisationsrichtung der Strahlung sowie die Durchführung der Messungen zur Erstellung der Polardiagramme wurden in Kap. 5.5 behandelt.

6.1.1.1 Transmission

In Abb. 6.1 sind die Polarisationspektren von 5CB dargestellt, die parallel und senkrecht zur Reiberichtung der Polyimidschicht aufgenommen wurden. Die unterschiedlichen Absorptionsintensitäten der einzelnen funktionellen Gruppen in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung der Strahlung sind deutlich zu erkennen. Molekülgruppen, deren $\ddot{U}M$ parallel zur Reiberichtung der Polyimidbeschichtung verlaufen ($\nu(C\equiv N)$, $\nu(C=C)_{ar}$) zeigen bei p-polarisierter Strahlung (parallel zur Reiberichtung) eine entsprechend hohe, bei s-polarisierter Strahlung (senkrecht zur Reiberichtung) eine niedrige Absorptionsintensität. Funktionelle Gruppen ($\nu_s(CH_2)$, $\delta(CH_2)$, $\gamma_{oop}(CH)_{ar}$), deren $\ddot{U}M$ senkrecht zur Reiberichtung liegen, zeigen ein entgegengesetztes Verhalten.

Die ermittelten dichroitische Verhältnisse und die daraus resultierenden Orientierungsfunktionen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2 Dichroitische Verhältnisse und Orientierungsfunktionen für ausgewählte Schwingungen (Transmission, 23°C, 0V) von 5CB

	$\nu(C=C)_{ar}$	$\nu(C\equiv N)$	$\nu_s(CH_2)$
D	2,76	2,91	0,85
f	0,37	0,39	0,11

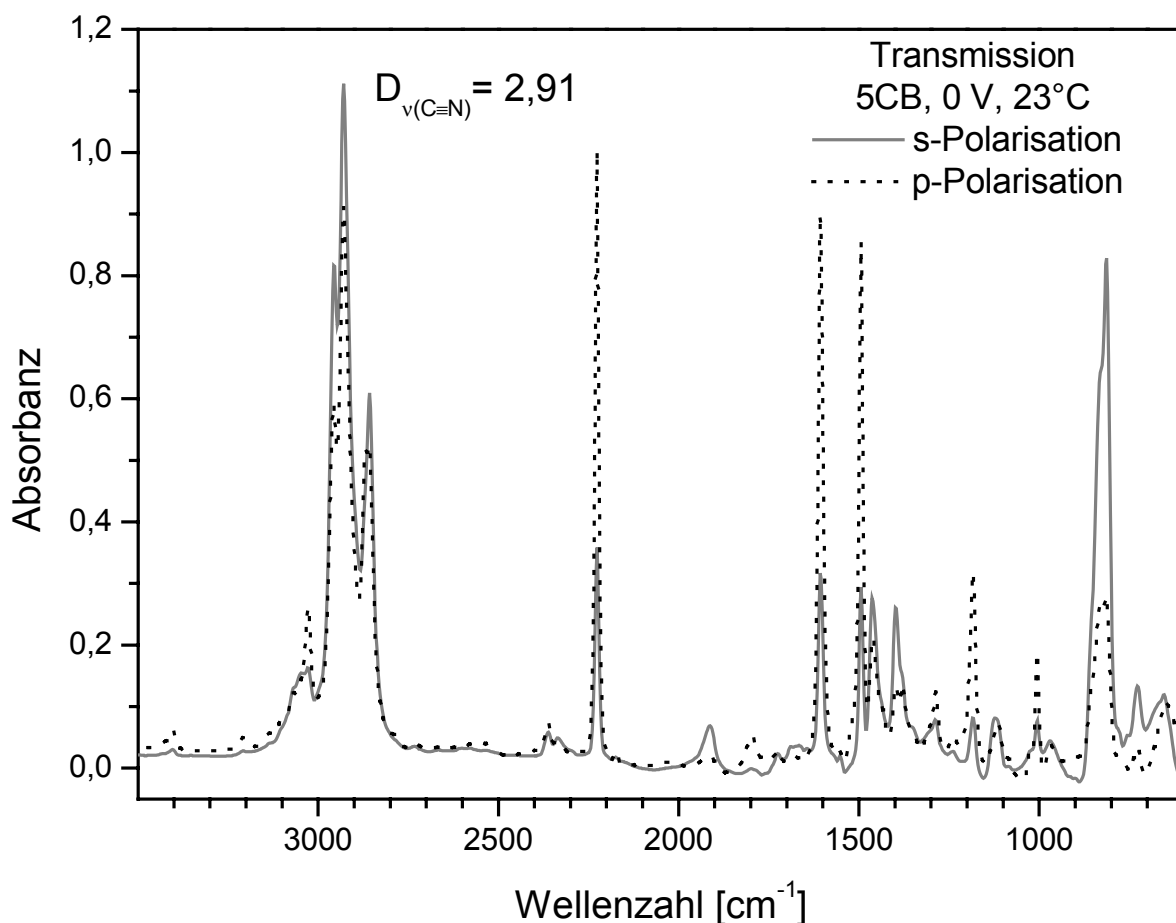


Abb. 6.1 Spektren von 5CB, die mit parallel bzw. senkrecht zur Reiberichtung der Polyimidbeschichtung polarisierter IR-Strahlung bei 23°C und 0 V aufgenommen wurden.

Der angegebene Dichroismus der $\nu(C\equiv N)$ -Absorptionsbande von $D = 2,91$ ergibt eine Orientierungsfunktion von $f = 0,39$ (Kap. 3.4). Eine vergleichbare Anisotropie für 5CB wurde von Leyte et. al., Palmer et. al. und Toriumi et.al. gefunden [85, 86, 88].

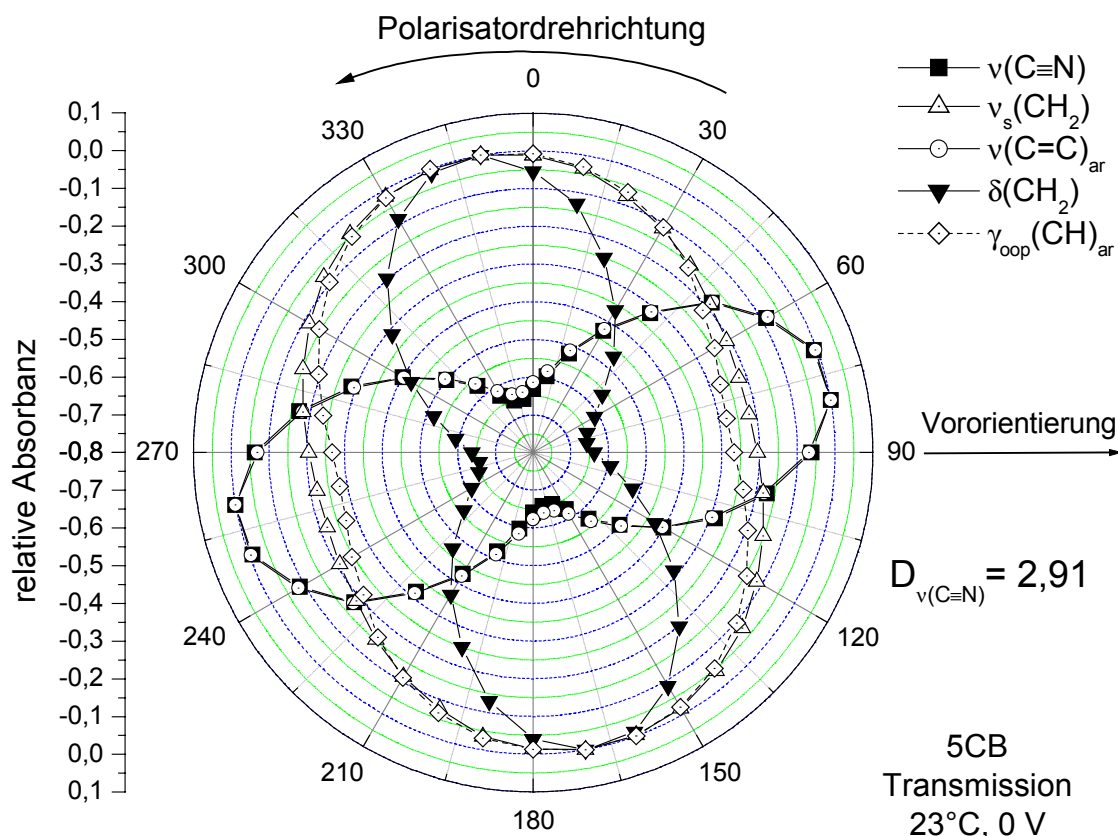


Abb. 6.2 Polardiagramm von 5CB (Transmission) bei 23°C und 0 V

Die Lagen der einzelnen Molekülsegmente relativ zur Reiberichtung der Polyimidschicht sind dem Polarplot der Abb. 6.2 zu entnehmen. Die Absorptionsintensitäten der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ - und $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ - Schwingungen, deren ÜM parallel zur Mesogenhauptachse liegen, zeigen eine Orientierung, die im wesentlichen parallel zur Reiberichtung verläuft. Die spektralen Intensitäten, die der aliphatischen Kette ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH}_2)$) zuzuordnen sind, zeigen Intensitätsmaxima senkrecht zur Mesogenachse. Dies weist auf eine weitgehend lineare Struktur der Bulk-Moleküle hin. Die kleineren Orientierungsfunktionen der $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ und $\delta(\text{CH}_2)$ Absorptionen, die an der geringeren Einschnürung der erdnußähnlichen Gestalt der Absorptionsintensitäten-Verteilung zu erkennen sind, können durch Abweichungen der aliphatischen Kette erklärt werden (siehe Abb. 6.3 und Abb. 6.5).

Die Abb. 6.3 bietet einen Eindruck der Molekülstruktur, die mit dem Programm PCModel berechnet wurde. Neben einer der möglichen Konformationen sind einige der für die Molekülsegmente charakteristischen Übergangsmomente dargestellt.

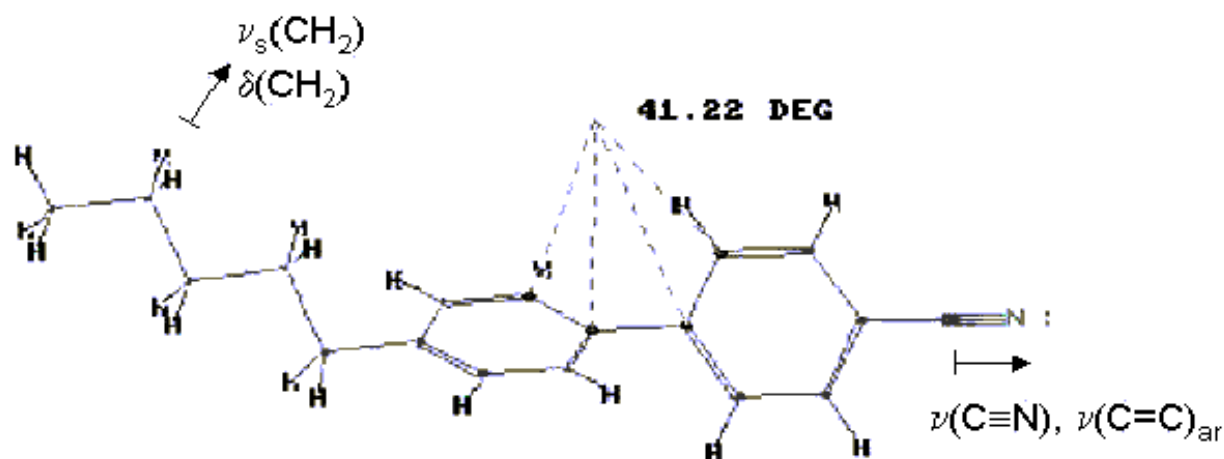


Abb. 6.3 Mittels PCModel berechnete Molekülstruktur von 5CB mit Darstellung ausgewählter ÜM verschiedener Funktionalitäten

Die Abweichung der Orientierungsfunktionen von einer ideal parallelen/senkrechten Ausrichtung bezüglich der Reiberichtung von ca. 15° im Polardiagramm der Abb. 6.2 kann durch Ungenauigkeiten beim Einsetzen des Ge-Sandwiches in die Zellvorrichtung erfolgt sein und wird daher nicht weiter diskutiert.

6.1.1.2 ATR - Modus

Der ATR-Polarplot in Abb. 6.4 zeigt eine etwas andere Lage der molekularen Segmente in Bezug zur Reiberichtung der Polyimidbeschichtung. Abgesehen davon, daß die Polarisatorstellung fixiert und die Probe in 10° -Schritten gedreht wurde, während man in Transmission umgekehrt vorging (s. Kap. 5.5), ist das Polardiagramm unter denselben experimentellen Bedingungen wie in Transmission erstellt worden (23°C , 0 V). Der verwendete Einfallswinkel von 32° entspricht einer Eindringtiefe (d_p) des evaneszenten Feldes von $0,66\ \mu\text{m}$ für den Wellenzahlbereich der aromatischen $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ – Schwingung. Da die Eindringtiefe u.a. auch von der Wellenzahl der Strahlung abhängig ist, wird bei den nachfolgenden Diskussion der Ergebnisse die Eindringtiefe d_p auf diese Frequenz bezogen, da eine Aufzählung aller Eindringtiefen für die jeweiligen Molekülfunktionalitäten zu unübersichtlich ist. Daher wird für eine detaillierte Betrachtung der Eindringtiefen auf Tab. 1 in Kap. 5.5 verwiesen. Bei der Verwendung von $7\ \mu\text{m}$ dicken Polycarbonatfolien als Abstandshalter zwischen den Germaniumelektroden zeigt es sich (s. Kap. 6.2.1.1), daß die Elektrodenabstände

meist noch einige μm größer sind. Mit der angegebenen Probentiefe detektiert man somit die oberflächennahen und nicht die Bulk – Moleküle im Inneren der Zelle.

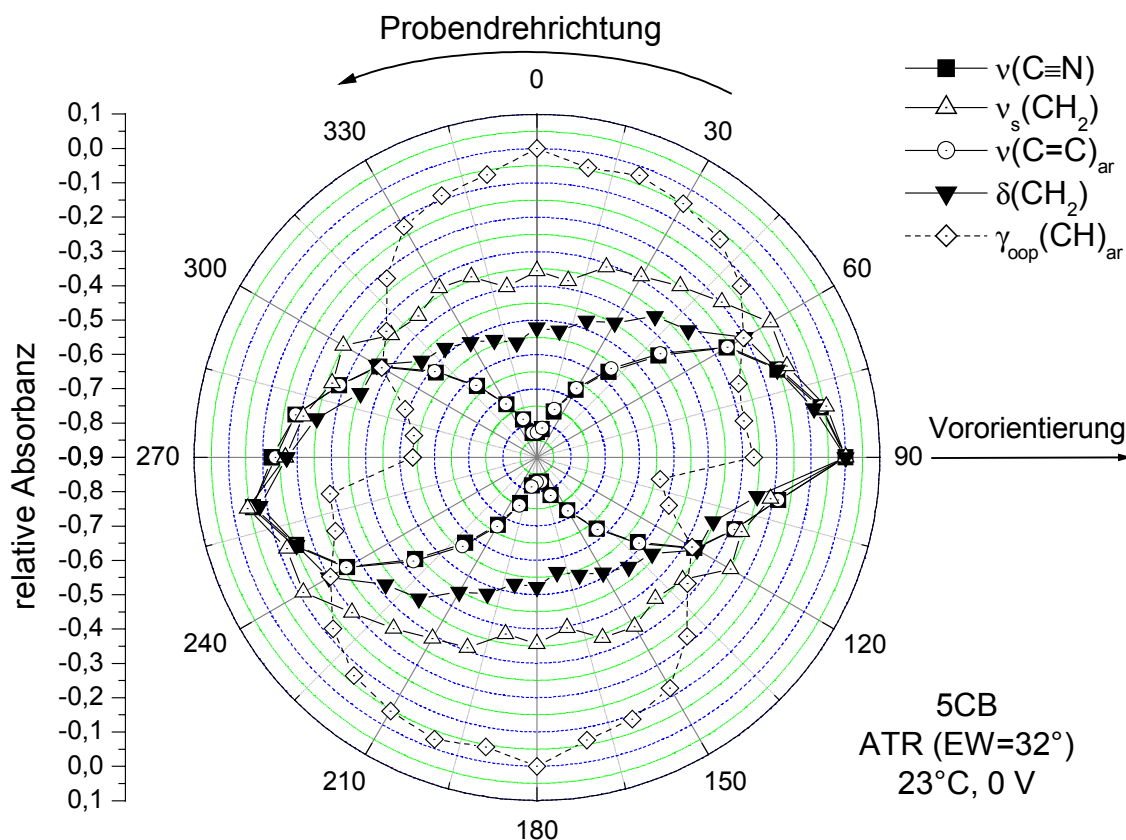


Abb. 6.4 Polardiagramme von 5CB (ATR, EW=32°; $d_p = 0,66 \mu\text{m}$, 23°C, 0 V) für ausgewählte Absorptionsbanden

Wie im Transmissionsexperiment erhält man auch hier das Intensitätsmaximum der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ - und $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ - Schwingungen in Reiberichtung. Anders als in Abb. 6.2 weisen aber auch die Übergangsmomente der Schwingungen, die repräsentativ für die aliphatische Kette sind ($\nu_s(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH}_2)$) in die Richtung der Vororientierung. Die Güte der Orientierung ist mit einem Dichroismus von $D=0,64$ ($f=0,27$) für die $\nu_s(\text{CH}_2)$ -Absorption besser als in Transmission ($D=0,85$, $f=0,11$ s. Tab. 2). Lediglich das Übergangsmoment der $\gamma_{\text{oop}}(\text{CH})_{\text{ar}}$ -Schwingung liegt im wesentlichen senkrecht zur Mesogenachse und zeigt eine Intensitätsverteilung, die eine breitere erdnußähnliche Form aufweist.

Die Intensitätsverteilungen der aliphatischen Kettenschwingungen, deren ÜM tendenziell in Reiberichtung verlaufen, deuten auf eine Molekülgeometrie, die bei Mole-

külberechnungen und speziellen experimentellen Techniken („optical second-harmonic generation - SHG“) von 5CB und ähnlich gebauten Verbindungen (CCH5) bestimmt wurde. Neben der all-trans (ttt) (Abb. 6.3) wurden auch trans-gauche- Konformationen der aliphatischen Kette ermittelt, die sich hinsichtlich der berechneten molekularen, dielektrischen und optischen Parameter (n , k) nicht sehr unterscheiden /89-91/. Durch ein Abknicken der flexiblen Kette (z.B. gtt – Konformation) weisen die ÜM der $\delta(\text{CH}_2)$ - und $\nu(\text{CH}_2)$ -Schwingungen dann in die gleiche Richtung wie die ÜM der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ - und $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ -Schwingungen (Abb. 6.5). Auch bei der Untersuchung von Cyanobiphenylen mit der SHG-Technik wurde gezeigt, daß sie senkrecht zur Oberfläche steht /94, 95/.

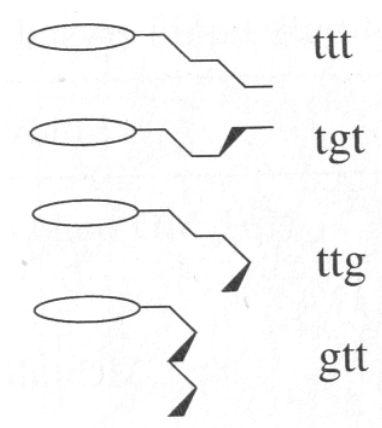


Abb. 6.5 Unterschiedliche Kettenkonformationen der flexiblen Kette aus Molekülberechnungen /76/

Die Rotation der flexiblen Kette, die Möglichkeit einer Dimerenbildung /92/ sowie eine Schrägstellung der Flüssigkristallmoleküle an mechanisch geriebenen Polyimidoberflächen in einem sogenannten Tiltwinkel von $0-9^\circ$ /87, 93/ führt bei den $\delta(\text{CH}_2)$ - und $\nu(\text{CH}_2)$ -Schwingungen, wie bereits in Abb. 6.2 zu sehen war, zu breiteren Intensitätsverteilungen, die bei den ATR-Messungen aber nicht ganz so ausgeprägt war. Die Intensitätsverteilungen der Mesogen-Absorptionen besitzen demgegenüber eine schlankere Gestalt (Erdnußform), da die Richtung der ÜM, mit Ausnahme der $\gamma_{\text{oop}}(\text{CH})_{\text{ar}}$ -Schwingung, bei einer Konformationsänderung, (z.B. der Verdrehung der Phenylringebenen, s. Abb. 6.3) unverändert bleibt.

6.1.1.3 Orientierungsfunktionen aus ATR-Messungen

Durch zusätzliche ATR-Messungen (s. Kap. 3.4) wurden aus den $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ und $\nu_s(\text{CH}_2)$ Absorptionsintensitäten (Tab. 3, Tab. 5) die Absorptionsindizes k_x , k_y und k_z für drei verschiedene Eindringtiefen, $\text{EW} = 32^\circ$, 40° und 45° (Tab. 1) und daraus dichroitische Verhältnisse sowie die entsprechenden Orientierungsfunktionen in x-, y- und z-Richtung berechnet (Tab. 4, Tab. 6).

Tab. 3 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ – Absorptionsintensitäten (0 V, 23°C) der vier Experimentgeometrien bei drei verschiedenen Einfallswinkeln (EW) sowie der berechneten Absorptionsindizes in x, y und z – Richtung.

EW	A_{sx}	A_{sy}	A_{px}	A_{py}	k_x	k_y	k_z
32° (0,48 μm)	0,13	0,76	0,68	0,48	1,37	0,19	0,26
40° (0,34 μm)	0,08	0,46	0,36	0,20	2,58	0,81	1,38
45° (0,30 μm)	0,07	0,34	0,28	0,15	3,49	1,38	2,40

Tab. 4 Berechnete dichroitische Verhältnisse sowie der resultierenden Orientierungsfunktionen für die Nitrilfunktionalität ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) in den drei Raumrichtungen x, y und z aus den Werten der Tab. 3.

EW	$D_{xy} = k_x / k_y$	$D_{xz} = k_x / k_z$	$D_{zy} = k_z / k_y$	f_{xy}	f_{xz}	f_{zy}
32° (0,48 μm)	7,34	5,23	1,40	0,68	0,59	0,12
40° (0,34 μm)	3,17	1,87	1,69	0,42	0,22	0,19
45° (0,30 μm)	2,52	1,46	1,73	0,34	0,13	0,20

Die Orientierungsfunktion der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingung (Tab. 4) in xy-Richtung, also parallel zu den Elektrodenflächen, steigt mit zunehmendem Abstand von der Elektrodenfläche leicht an. Die Erklärung hierfür liegt im „pretilt-angle“, also in der Eigenschaft der Moleküle, sich an Oberflächen in einem bestimmten Neigungswinkel zu orientieren. Dieser Winkel nimmt mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche ab, wo-

Meßergebnisse

durch die Orientierung bei 0,48 μm in der xy-Ebene ($f_{xy} = 0,68$) signifikant besser ist, als bei 0,34 μm ($f_{xy} = 0,42$) und 0,30 μm ($f_{xy} = 0,34$). Die Orientierungsfunktion in xz-Richtung sinkt von $f_{xz} = 0,59$ (0,48 μm) auf $f_{xz} = 0,13$ (0,30 μm), da sich ebenfalls der steigende Anteil der z-Komponente auf die Orientierung auswirkt. In zy-Richtung nimmt der Wert der Orientierungsfunktion bei einem EW = 32° (0,48 μm) den geringsten Wert an, während er in Elektrodennähe (0,34 μm , 0,30 μm) annähernd konstant bleibt.

Ein Vergleich der Orientierungsfunktionen der Transmissionsmessungen in Tab. 2 ($f = 0,39$) zeigt, daß die Orientierung an der Elektrode (f_{xy}) besser ist, was nachzuvollziehen ist, wenn man von einer Wechselwirkung der polaren Segmente des Mesogens mit der Oberfläche ausgeht. Diese Wechselwirkungen von Cyanobiphenylen mit Polymeroberflächen wurde in verschiedenen Artikeln beschrieben /96-98/.

Tab. 5 $v_s(\text{CH}_2)$ – Absorptionsintensitäten (0 V, 23°C) der vier Experimentgeometrien bei drei verschiedenen Einfallswinkeln (EW) sowie die berechneten Absorptionsindizes in x, y und z – Richtung.

EW	A_{sx}	A_{sy}	A_{px}	A_{py}	k_x	k_y	k_z
32° (0,37 μm)	0,27	0,48	0,71	0,88	0,88	0,49	0,39
40° (0,27 μm)	0,10	0,11	0,19	0,24	2,37	2,31	2,90
45° (0,23 μm)	0,08	0,09	0,12	0,16	3,35	3,15	4,67

Tab. 6 Berechnete dichroitische Verhältnisse sowie die resultierenden Orientierungsfunktionen für die Methylenfunktionalität ($v_s(\text{CH}_2)$) in den drei Raumrichtungen x, y und z aus den Werten der Tab. 5.

EW	$D_{xy} = k_x / k_y$	$D_{xz} = k_x / k_z$	$D_{zy} = k_z / k_y$	f_{xy}	f_{xz}	f_{zy}
32° (0,37 μm)	1,80	2,25	0,8	-0,42	-0,59	0,14
40° (0,27 μm)	1,03	0,82	1,26	-0,02	0,13	-0,16
45° (0,23 μm)	1,07	0,72	1,48	-0,04	0,21	-0,28

Die Orientierungsfunktionen (xy-Richtung) der $\nu_s(\text{CH}_2)$ – Schwingung (Tab. 6) an der Elektrodenoberfläche (0,23 μm , 0,27 μm) weisen auf eine isotrope Verteilung ($f \approx 0$) der flexiblen Kette hin. Im Vergleich dazu, nimmt die Orientierungsfunktion bei dem größten Abstand zur Elektrode (EW = 32°; 0,37 μm), mit $f_{xy} = -0,42$ einen negativen Wert an. Nach der Definition der Orientierungsfunktion kann dieser Fall eigentlich nicht eintreten, wenn man von einer linearen Struktur der Moleküle ausgeht. In diesem Fall stehen die Übergangsmomente der Nitril- bzw. der Methylenfunktionalität senkrecht zueinander, was bei der Berechnung der Orientierungsfunktion für das zuletzt genannte Segment entsprechend berücksichtigt wird (Abb. 3.9, Gl. 3-35). Das im vorliegenden Fall dennoch negative Werte der Orientierungsfunktionen vorhanden sind, kann nur dadurch eintreten, indem die ÜM der Nitril- bzw. der Methylenfunktionalität annähernd parallel zueinander stehen, d.h. daß man für die aliphatische Kette einen Dichroismus $D > 1$ erhält. Dies weist somit auf eine Parallelität der ÜM des Mesogens und der $\nu(\text{CH}_2)$ Absorptionen hin, d.h. auf eine senkrechte Orientierung der Mesogen und der aliphatischen Kette zueinander.

Nach Hsu et. al. wird nicht erwartet, daß die Methylensequenz in der all-trans Konformation verbleibt (s. auch 6.1.1.2), da die Energie für die Konformationsänderung nur ca. 2 kJ / mol beträgt [95]. Daher wurde in der genannten Publikation ein Wert von $\Psi = 52^\circ$ für eine statistisch gemittelte Konformation verwendet.

In xz-Richtung zeigen die Orientierungsfunktionen eine zur xy-Richtung analoge Tendenz, d.h. im größten Abstand von der Elektrode erhält man mit $f_{xz} = -0,59$ (EW = 32°) einen relativ hohen, negativen Wert. Dies resultiert aus dem geringeren Anteil der z-Komponente, wie anhand des verwendeten Dichroismus in Tab. 6 zu sehen ist. In Oberflächennähe (EW = 40°, EW = 45°) erhält man dagegen positive Werte für die entsprechenden Orientierungsfunktionen, was auf eine lineare Struktur der Moleküle in dieser Ebene deutet.

Die Orientierungsfunktionen in zy-Richtung nehmen in Oberflächennähe mit $f_{zy} = -0,16$ (0,27 μm) und $f_{zy} = -0,28$ (0,23 μm) negative Werte an, was wiederum auf eine Parallelstellung des ÜM der $\nu(\text{CH}_2)$ Absorption und des Mesogen hinweist. Im größten Abstand von der Elektrode nimmt f_{zy} mit 0,14 einen positiven Wert an, was eine überwiegend senkrechte Stellung zwischen dem ÜM der $\nu(\text{CH}_2)$ Absorptionen und des Mesogens in der xz-Ebene belegt.

Der Vergleich mit der $\nu(\text{CH}_2)$ -Orientierungsfunktion, die aus den Transmissionsdaten ermittelt wurde ($f_{xy} = 0,11$) zeigt, daß im Mittel die flexible Kette im Bulk und ebenso in Oberflächennähe ($f_{xy} = -0,02$; $f_{xy} = -0,04$), eine annähernd isotrope Verteilung aufweist.

Da sich die in Tab. 4 und Tab. 6 aufgeführten Werte für das Mesogen bzw. die flexible Kette auf unterschiedliche Abstände von der Elektrodenoberfläche beziehen, ist deren Vergleich nur bedingt möglich. Es wurden daher die Ergebnisse miteinander verglichen, die für ähnliche Bereiche gelten und exemplarisch für die xz-Richtung in der Abb. 6.6 schematisch dargestellt.

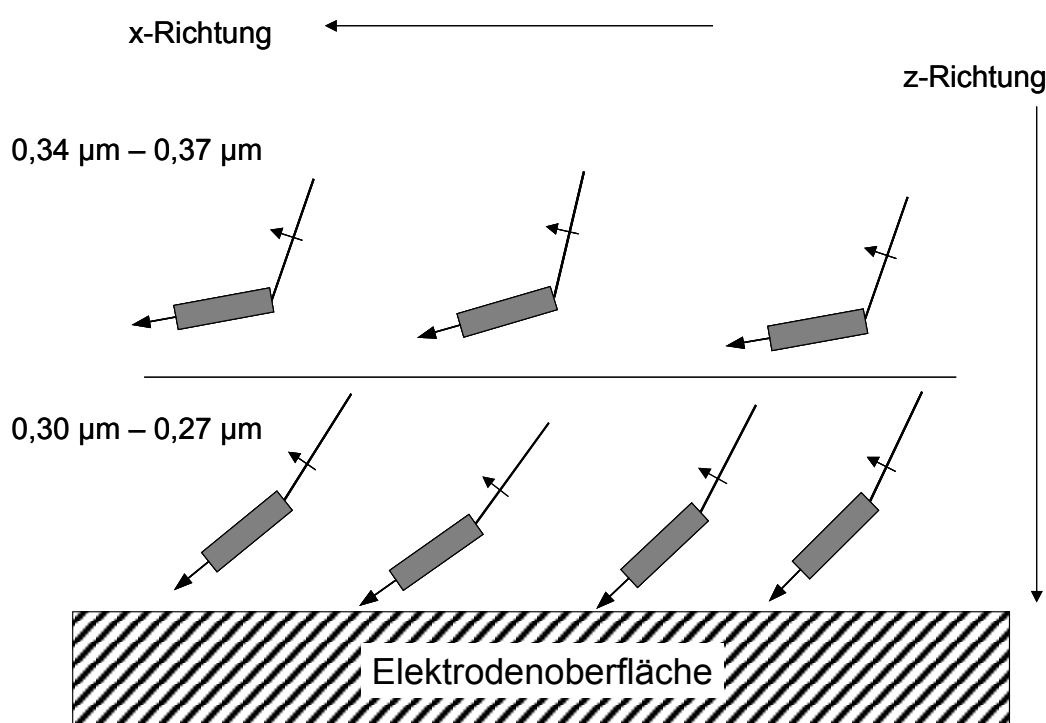


Abb. 6.6 Schematische Darstellung der Orientierung von 5CB Molekülen in der xz-Ebene an der Elektrodenoberfläche auf der Grundlage der aus den ATR-Messungen berechneten Orientierungsfunktionen der flexiblen Kette und des Mesogens. Die Pfeile symbolisieren die ÜM-Richtung der aliphatischen (———) und aromatischen () Segmente.

Demnach deuten die Ergebnisse auf Molekülorientierungen bei denen die Mesogene an der Elektrodenoberfläche ($0,30\ \mu\text{m} - 0,27\ \mu\text{m}$) mit einem stärkeren Tiltwinkel als in größeren Abständen ($0,34\ \mu\text{m} - 0,37\ \mu\text{m}$) vorliegen. Das ÜM der $\nu(\text{CH}_2)$ Absorptionen ist im Elektrodenabstand von $0,30\ \mu\text{m} - 0,27\ \mu\text{m}$ überwiegend

senkrecht zu dem des Mesogens, während beide ÜM bei einer Tiefe von $0,34\text{ }\mu\text{m}$ – $0,37\text{ }\mu\text{m}$ parallel zueinander liegen.

6.1.2 Zeitaufgelöste Messungen

In Abb. 6.7 ist der zeitliche Verlauf der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ – Absorption von 5CB aus einem Transmissions- und einem ATR-Experiment ($\text{EW}=32^\circ$, $0,66\text{ }\mu\text{m}$) bei 23°C als normierte Absorbanz dargestellt. Für diese Messungen wurde eine spezielle Schaltung verwendet, die dafür sorgte, daß die Datenaufnahme wie in Kap. 5.2.1 erläutert mit einem Triggerpuls gestartet wurde, aber in den ersten 2-2,5 ms der Messung kein elektrisches Feld angelegt wurde. Die Einschaltdauer des elektrischen Feldes betrug auch bei diesen Messungen 25 ms. Durch diese Art der Datenaufnahme war es möglich die Anfangsbedingungen exakt zu definieren und dadurch Unsicherheiten bezüglich des Startpunktes einer Messung zu beseitigen.

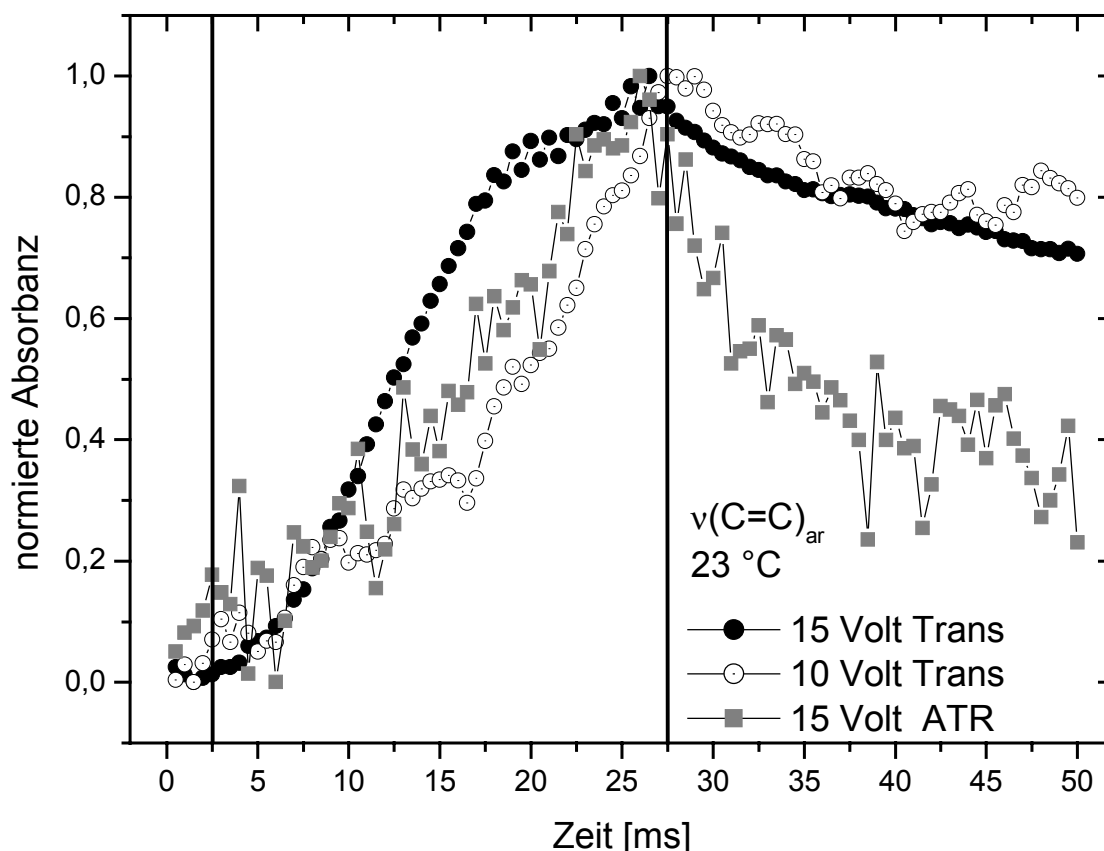


Abb. 6.7 Zeitlicher Verlauf der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ – Absorption während des Einflusses eines äußeren elektrischen Feldes unterschiedlicher Stärke in Transmission (15 V, 10 V) und im ATR-Modus ($\text{EW}=32^\circ$, $0,66\text{ }\mu\text{m}$, 15 V) bei 23°C . Die eingezeichneten vertikalen Linien kennzeichnen das Einschalten (2,5 ms) und das Ausschalten des elektrischen Feldes (27,5 ms).

Die Intensitätsverläufe der Transmissionsmessungen zeigen die Unterschiede in der Orientierungsphase, die durch die verschiedenen Feldstärken beeinflusst werden. Deutlich ist der langsamere Orientierungsverlauf bei 10 V zu sehen, der im Gegensatz zur höheren Feldstärke kein Plateau erreicht. Der Verlauf der Relaxationsphasen zeigt keine signifikanten Unterschiede.

Der Intensitätsverlauf der ATR-Messung (15 V) zeigt eine deutlich langsamere Orientierung der Moleküle im Vergleich zu denselben Bedingungen der Feldstärke in Transmission. Nach dem Abschalten des elektrischen Feldes relaxieren die oberflächennahen Moleküle aber deutlich schneller als die Bulk-Moleküle. Dieses dynamische Verhalten wurde bereits in mehreren Artikeln vor allem von Toriumi et. al. publiziert und steht somit im Einklang mit vorhergehenden Arbeiten [86, 99, 100]. In einem Artikel wurde die Schichtdicke der Oberflächenspezies, die das schnellere Relaxationsverhalten aufweisen mit 80 nm angegeben [101].

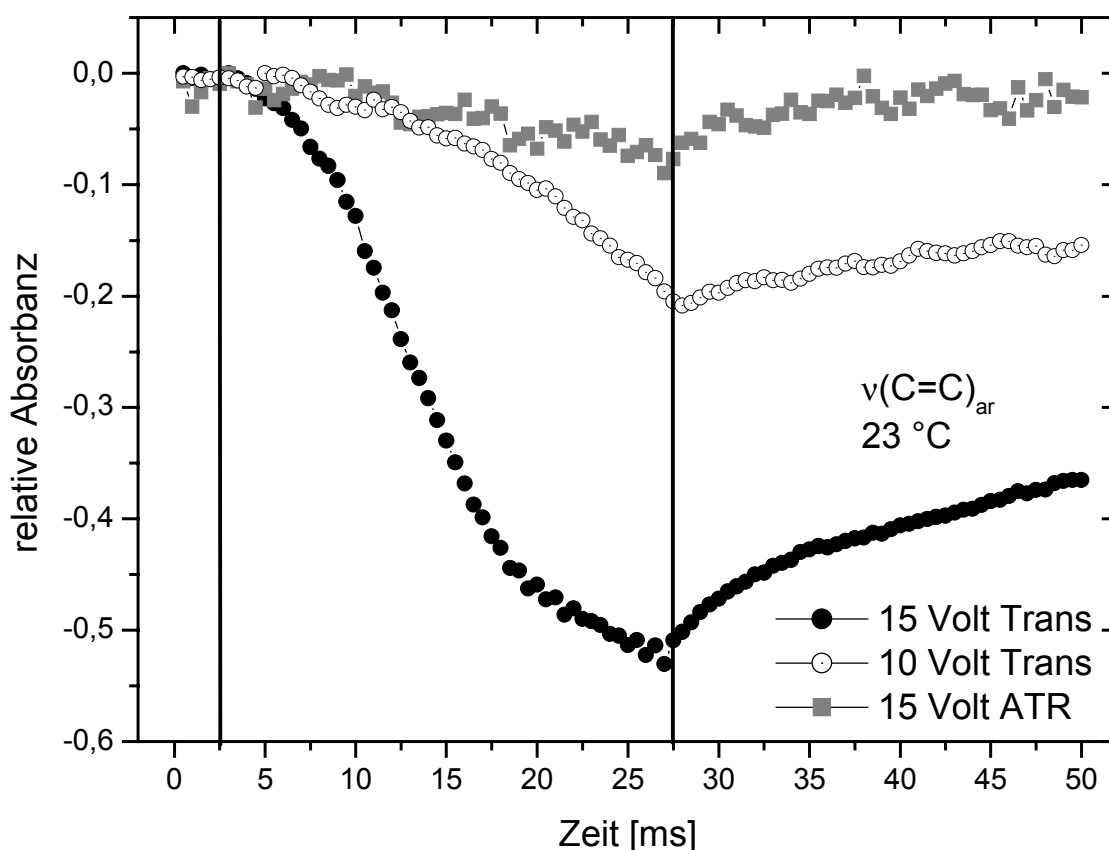


Abb. 6.8 Zeitlicher Verlauf der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ – Absorption als relative Absorbanz während des Einflusses eines äußeren elektrischen Feldes unterschiedlicher Stärke in Transmission (15 V, 10 V) und im ATR-Modus (EW=32°, 0.66 μm , 15 V) bei 23 °C.

Dieser prägnante Effekt beruht, wie bereits geschildert, auf Attraktionskräften der Elektrodenoberfläche, die auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den polaren Mesogeneinheiten und der Polymerbeschichtung zurückzuführen sind /96-98/.

Die Ergebnisse der Abb. 6.7 sind in Abb. 6.8 als relative Absorbanz dargestellt um einen Eindruck vom Ausmaß der Orientierung zu erhalten (s. Kap. 5.3.2). Während es im Zelleninneren zu deutlichen Intensitätsänderungen, d.h. zu stärkeren Molekülbewegungen kommt, sind im Verhältnis dazu in Oberflächenähe, aufgrund der bereits erwähnten Attraktionskräfte, nur geringe Änderungen zu erkennen.

6.2 6CPB

6.2.1 Statische Messungen

6.2.1.1 Transmission

Um einen Eindruck über die Elektrodenabstände zu erhalten, wurden Transmissionsmessungen durchgeführt, bei denen regelmäßige Interferenzmuster auftraten. Interferenzmuster entstehen durch Mehrfachreflexionen an parallel zueinander stehenden Flächen, in diesem Fall den Zellwänden. Diese ansonsten unerwünschten Interferenzen können in diesem Fall genutzt werden, um den Abstand zwischen den beiden Elektroden zu berechnen (Kap. 5.3.3). In Abb. 6.9 ist ein Spektrum einer Messung dargestellt, das die unerwünschten Interferenzen aufwies und zur Berechnung des Elektrodenabstandes herangezogen wurde.

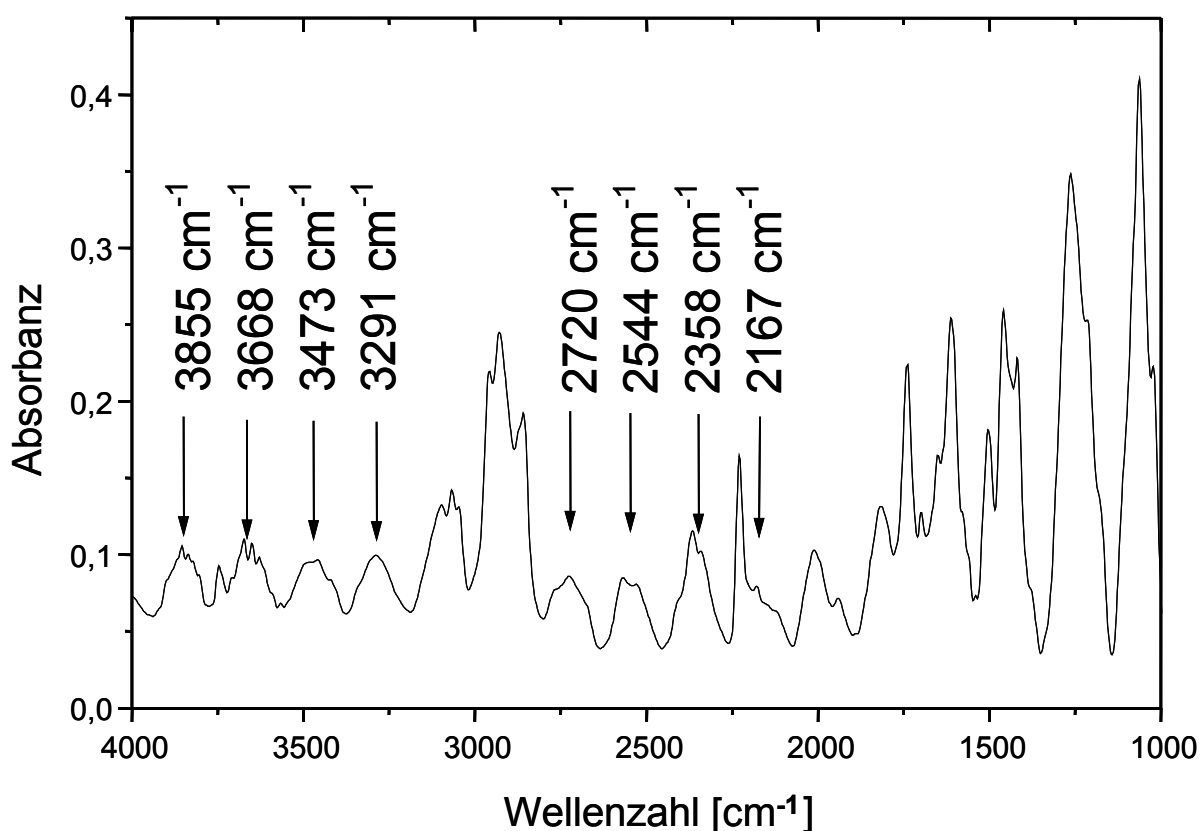


Abb. 6.9 Berechnung des Abstandes der Germaniumelektroden /58/ anhand eines Spektrums, bei dem ein Interferenzmuster auftrat.

Bei der Berechnung des Elektrodenabstandes wurde ein Abstand der Interferenzmaxima von $\Delta\tilde{\nu} = 1688 \text{ cm}^{-1}$ zugrunde gelegt. Über die in Gl. 5-4 dargestellte Beziehung

Gl. 5-4
$$d = \frac{2}{n} \frac{1}{\Delta\tilde{\nu}}$$

errechnete sich mit $n = 9$ (Interferenzen im Spektrum) ein Elektrodenabstand von etwa $26,66 \text{ }\mu\text{m}$.

In der Abb. 6.10 ist der Dichroismus von 6CPB Transmissionsspektren bei p- bzw. s – Polarisation dargestellt. Die p-polarisierte Strahlung verläuft wie bei den durchgeführten Transmissionsmessungen üblich (Abb. 5.18 und Abb. 5.23), parallel zur Reibrichtung. Man erkennt deutlich die Unterschiede in der spektralen Intensität verschiedener funktioneller Gruppen in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung.

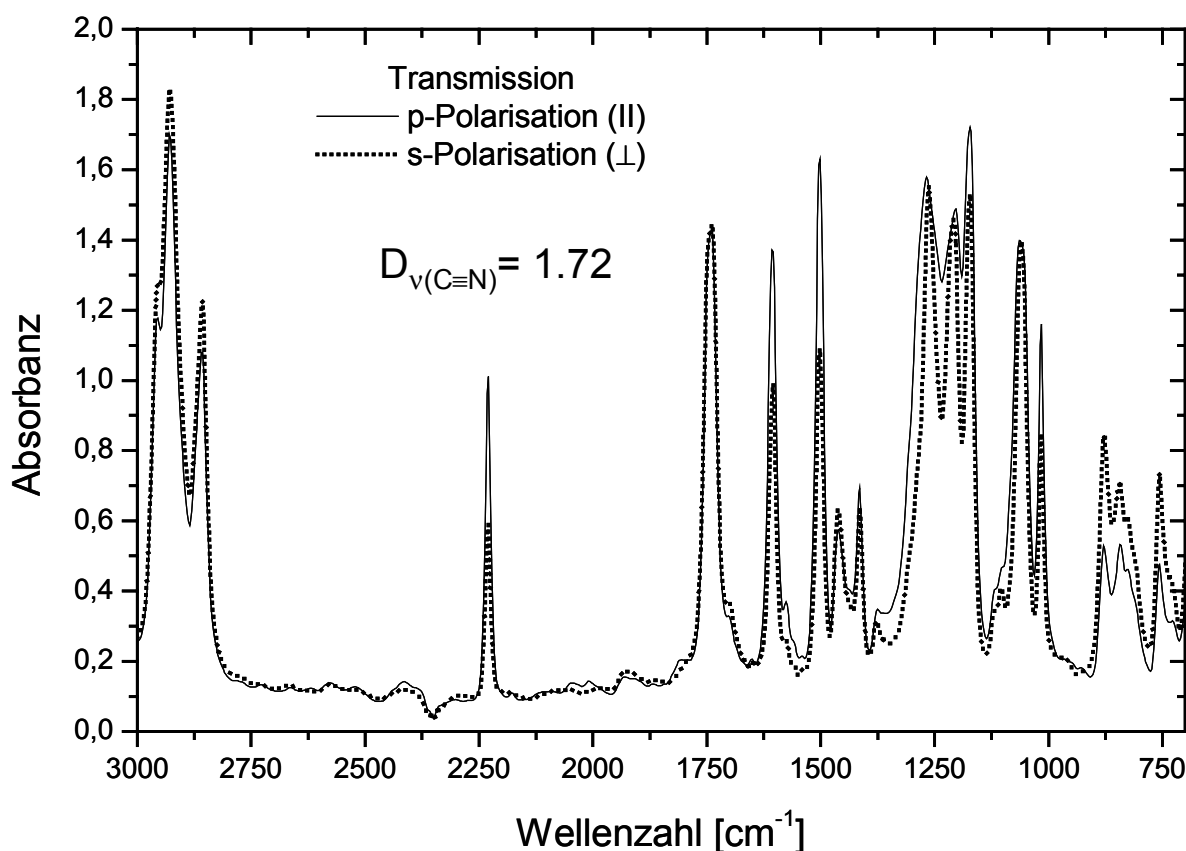


Abb. 6.10 Polarisationspektren (Transmission) von 6CPB ohne elektrisches Feld (47°C)

Wie bereits im vorigen Kapitel beschrieben, wurde zunächst die Orientierung der Flüssigkristallmoleküle, speziell die des Mesogens, mittels Polarplots ermittelt. Die entsprechenden Messungen wurden im stromlosen Zustand vorgenommen. Im Polarplot der Abb. 6.11 sind die verschiedenen Intensitäten bei den jeweiligen Polarisatorstellungen als relative Absorbanz (Gl. 5-2) dargestellt. Während der Messungen wurde die Probe derart fixiert, daß die Vororientierung, d.h. die Reiberichtung entlang der Achse $270^\circ - 90^\circ$ verlief.

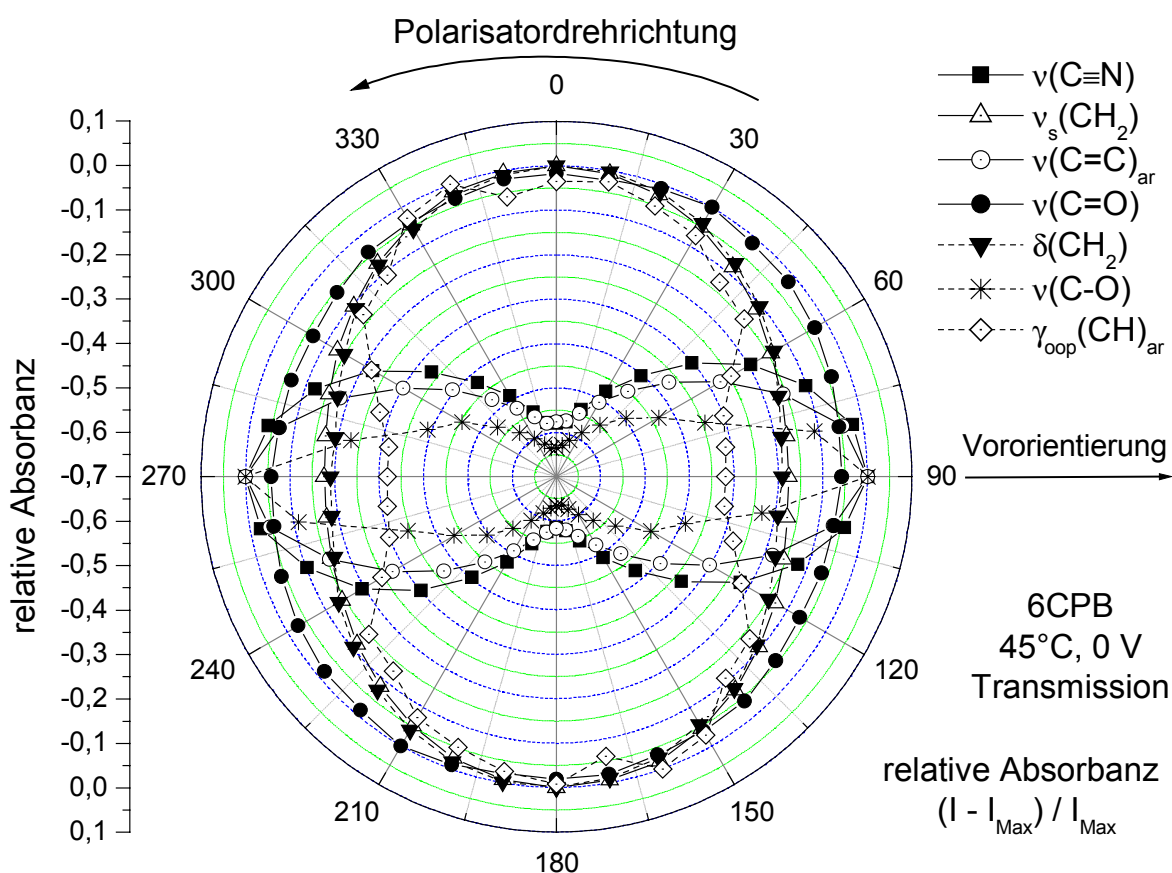


Abb. 6.11 Polarplot von 6CPB (Transmissionsmessungen bei 45°C und 0 V)

Wie anhand der Verteilung der relativen Absorptionsintensitäten als Funktion der Polarisationsrichtung zu erkennen ist, orientieren sich vor allem die Mesogene mit ihrer Längsachse bevorzugt parallel zur Reiberichtung der Polyimidschicht. Die Übergangsmomente der Valenzschwingungen ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ und $\nu(\text{C}-\text{O})$), die parallel zur Mesogenhauptachse liegen (vgl. Abb. 5.12), haben ihre Intensitätsmaxima in der

Reiberichtung. Die Absorptionsbanden, die charakteristisch für die flexible Kette sind ($\nu_s(\text{CH}_2)$ $\delta(\text{CH}_2)$), haben zwar die größte Intensität senkrecht zur Reiberichtung, aber kein signifikantes Minimum parallel zur Reiberichtung. Die aliphatischen Ketten liegen also nicht in einer all-trans Konformation vor. Interessant ist das Intensitätsverhalten der $\nu(\text{C=O})$ – Schwingung. Sie weist eine fast isotrope Verteilung auf; dennoch liegt das entsprechende Intensitätsmaximum erwartungsgemäß senkrecht zur Mesogenachse. Aufgrund der Rotationssymmetrie der Carbonylgruppe und der guten uniaxialen Verteilung der Mesogen-Schwingungen ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ und $\nu(\text{C-O})$) würde man jedoch einen höheren Dichroismus als im vorliegenden Polarplot (Abb. 6.11) erwarten, d.h. mit einem Intensitätsmaximum senkrecht und einem ausgeprägteren Minimum parallel zur Mesogenachse. Der Grund für die vorliegende Intensitätsverteilung liegt in einer homeotropen Orientierung der Estergruppe (senkrecht zu den Elektrodenflächen).

6.2.1.2 ATR-Modus

Polardiagramme, die im ATR-Modus aufgenommen wurden, liefern ein differenziertes Bild der Molekülorientierung an der Elektrodenoberfläche. In der folgenden Abb. 6.12 ist der Polarplot für 6CPB mit ausgewählten, für die jeweiligen Segmente charakteristischen Absorptionsbanden, bei einer Temperatur von 45 °C im stromlosen Zustand für einen Einfallswinkel von 40° ($d_p=0,48\text{ }\mu\text{m}$) abgebildet.

Eingezeichnet sind außerdem die Probendrehrichtung und die Richtung der fixierten Polarisatorstellung (s. Kap.5.5).

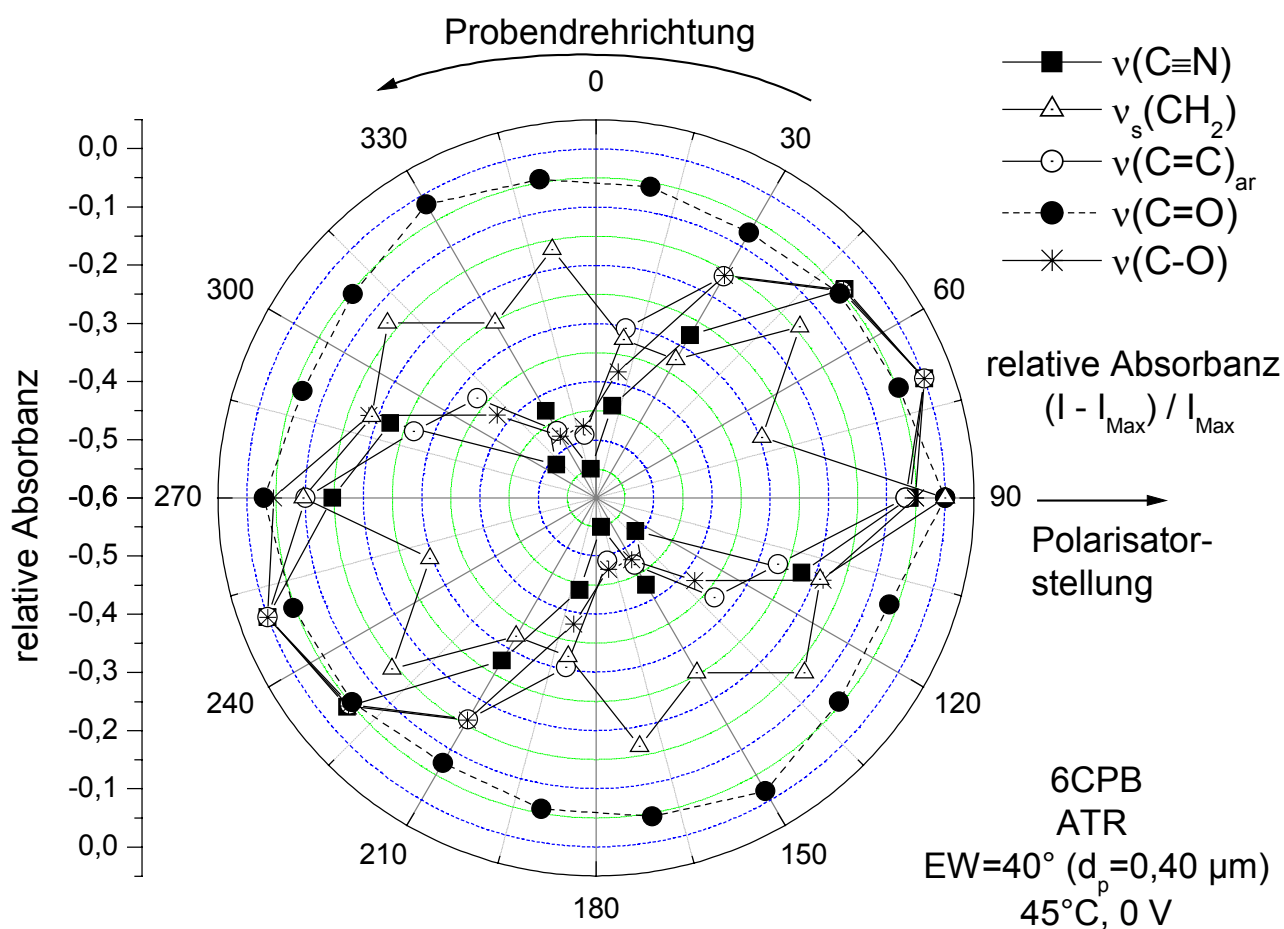


Abb. 6.12 ATR-Polarplot von 6CPB bei einem $\text{EW}=40^\circ$, bzw. $d_p=0,48 \mu\text{m}$, 45°C , 0 V

Die abgebildeten Intensitätsverteilungen weisen auf eine gute Orientierung der mesogenen Segmente (mit Ausnahme der Carbonylfunktionalität) hin. Auffällig ist hier jedoch, daß das Mesogen in einem Winkel von ca. 20° zur Reiberichtung (s. Kap. 5.5) liegt. Die Ursache für diese Orientierungsverteilung an der Elektrodenoberfläche, ist in der Molekülstruktur und der daraus resultierenden Lage der jeweiligen ÜM zu suchen. In der Abb. 6.13 ist eine Molekülstruktur von 6CPB abgebildet, die mit dem Programm „PCModel“ berechnet wurde. Obwohl es sich, im Vergleich zu aktuellen Programmen zur Molekülberechnung, um ein sehr einfaches Programm handelt, liefert es Ergebnisse, die eine gute räumliche Vorstellung möglicher Molekülstrukturen erlauben. Wie man anhand der Abb. 6.13 erkennt, kann es an der Esterfunktionalität zu Konformationen kommen, bei denen die Phenylringe gewinkelt zueinander vorliegen. Bei Molekülberechnungen von Crain et. al. an Phenylbenzoaten, bzw. speziell der Esterbrücke solcher Verbindungen, war die ungewinkelte Struk-

tur die stabilere Konformation, wobei die relative Energiedifferenz zur gewinkelten Konformation mit 0,202 eV/Molekül (19,4 kJ/mol) angegeben wurde /126/.

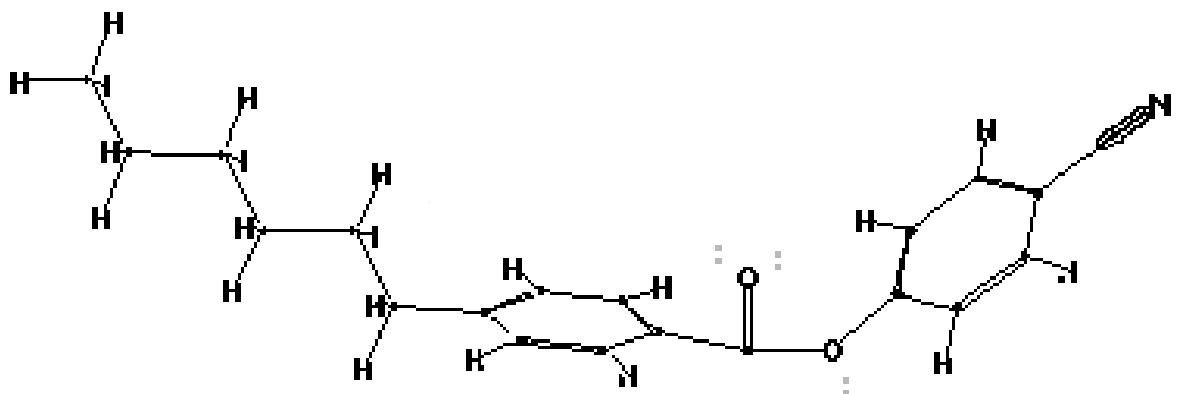


Abb. 6.13 Darstellung der mit dem Programm „PCModel“ berechneten Molekülstruktur von 6CPB in einer gewinkelten Konformation der beiden Phenylringe und einer all-trans Konformation der aliphatischen Kette.

Das aus einer solchen Struktur resultierende mittlere $\bar{\mu}$ der beiden Phenylringe liegt somit nicht mehr parallel zur Molekülhauptachse, sodaß eine Orientierung des Moleküls mit seiner Hauptachse parallel zur Reiberichtung, ein Absorptionsmaximum zeigen würde, das in einem bestimmten Winkel zur Vorzugsrichtung liegt.

Die Absorptionen der flexiblen Kette zeigen im wesentlichen eine isotrope Verteilung, die auf Konformationsumwandlungen zurückzuführen ist (s. Diskussion Kap. 6.1.1.3). Die Ursache für die, wie im Transmissionsexperiment, annähernd isotrope Verteilung der $\nu(\text{C}=\text{O})$ – Schwingung, liegt vermutlich wiederum in der zu den Elektrodenoberflächen bevorzugt senkrechten Orientierung dieses Segmentes (Abb. 6.13) begründet.

In der folgenden Abb. 6.14 ist das Verhalten der oberflächennahen Moleküle als normierte ATR-Absorbanz für zwei verschiedene Einfallswinkel in Abhängigkeit von der angelegten Spannung für die Nitrilfunktionalität dargestellt. Demnach reagieren die Moleküle in beiden Probestiefen direkt auf den angelegten Stimulus, wobei die Intensitätsabnahme für die größere Eindringtiefe ($\text{EW}=40^\circ$, $d_p=0,48 \mu\text{m}$) bei einer Feldstärke von 0,5 V im Vergleich zur geringeren Eindringtiefe deutlich größer ist. Dieser Effekt ist auf Attraktionskräfte an der Elektrodenoberfläche zurückzuführen, die die oberflächennahen Moleküle in ihrer Bewegung hemmen.

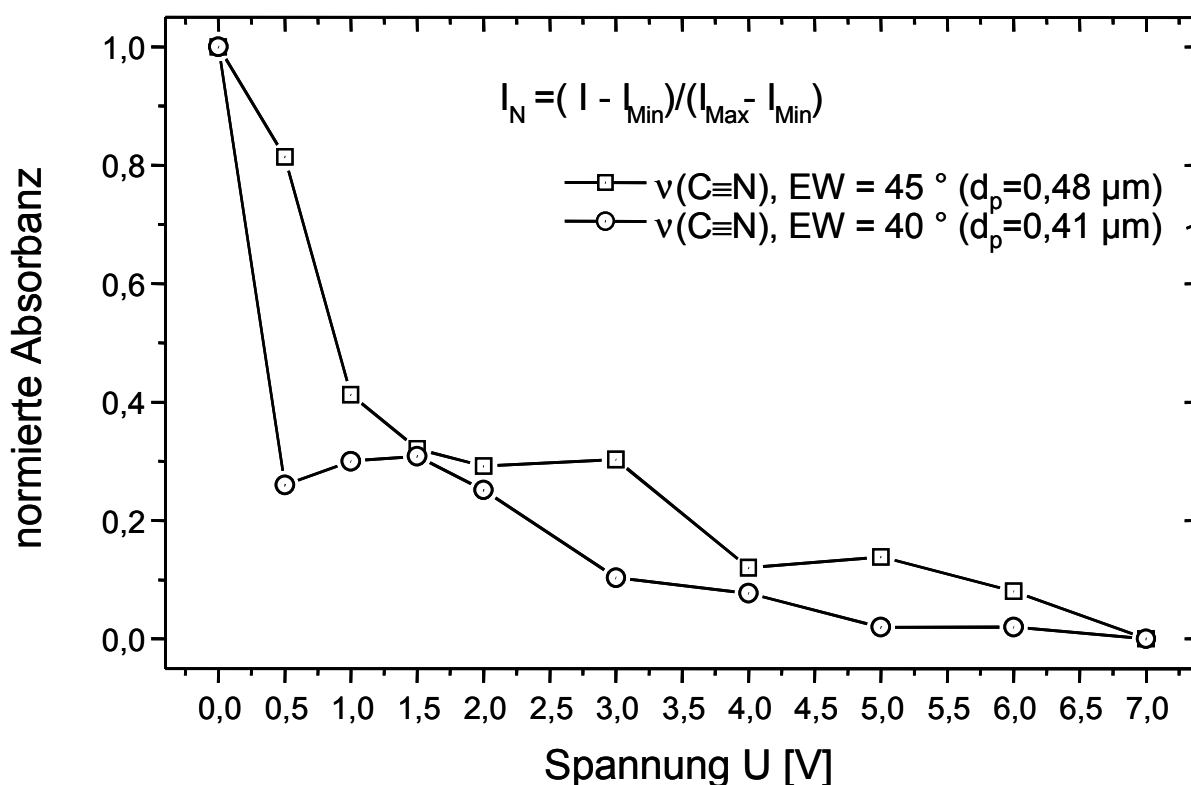


Abb. 6.14 Darstellung des Einflusses der Spannung auf die Ausrichtung oberflächennaher Moleküle (ATR-Messungen bei 47°C: EW= 45°, $d_p=0,41 \mu\text{m}$; EW=40°: $d_p=0,48 \mu\text{m}$) anhand der normierten $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Absorptionsintensität.

6.2.2 Zeitaufgelöste Messungen

In Abb. 6.15 ist das Ergebnis einer zeitaufgelösten Transmissionsmessung von 6CPB als normierte Absorbanz gegen die Zeit dargestellt. Man erkennt deutlich die gegenläufigen Intensitätsänderungen der Mesogenfunktionalitäten und der aliphatischen Kette. Zudem kann man die unter diesen Bedingungen spontane Reaktion der Moleküle auf das angelegte Feld erkennen. Die Orientierungsphase ist nach ca. 15 ms beendet. Die Relaxationsphase verläuft im Vergleich dazu erheblich langsamer. Die Abbildung zeigt den **realen** Intensitätsverlauf während einer zeitaufgelösten Messung, d.h. die Molekülsegmente deren $\ddot{\text{U}}\text{M}$ zu Beginn einer Messung parallel zur Polarisationsrichtung der Strahlung liegen ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$), zeigen beim Anlegen des elektrischen Feldes eine Intensitätsabnahme, da die Wechselwirkung mit der Strahlung abnimmt. Für Segmente deren $\ddot{\text{U}}\text{M}$ zu Beginn senkrecht zur polarisierten Strahlung liegt ($\nu_s(\text{CH}_2)$), erfolgt eine Intensitätszunahme (s. Kap. 5.5). Der in Abb. 6.15 gezeigte Intensitätsverlauf der $\nu_s(\text{CH}_2)$ -Absorption der aliphatischen Kette ist

aufgrund des schlechten S/N-Verhältnisses sehr verrauscht und läßt den Zeitpunkt der Relaxation bestenfalls erahnen, weshalb auf eine Diskussion des Orientierungsverhaltens der flexiblen Kette verzichtet wurde. Daher werden im weiteren Verlauf die Intensitätsänderungen der Mesogene untersucht und zu diesem Zweck in einer vereinheitlichten Form dargestellt, indem die normierte Absorbanz zu Beginn der Messung bei 0 anfängt, danach ansteigt und während der Relaxationsphase wieder abnimmt.

Die Darstellung der vollständigen Relaxation der Moleküle, also das Erreichen der Absorptionsintensität des Ausgangszustandes ($t = 0$ ms), ist bei den vorliegenden experimentellen Bedingungen nicht möglich, da der detektierte Zeitraum, wie in Kap.5.2 beschrieben, auf 50 ms begrenzt ist.

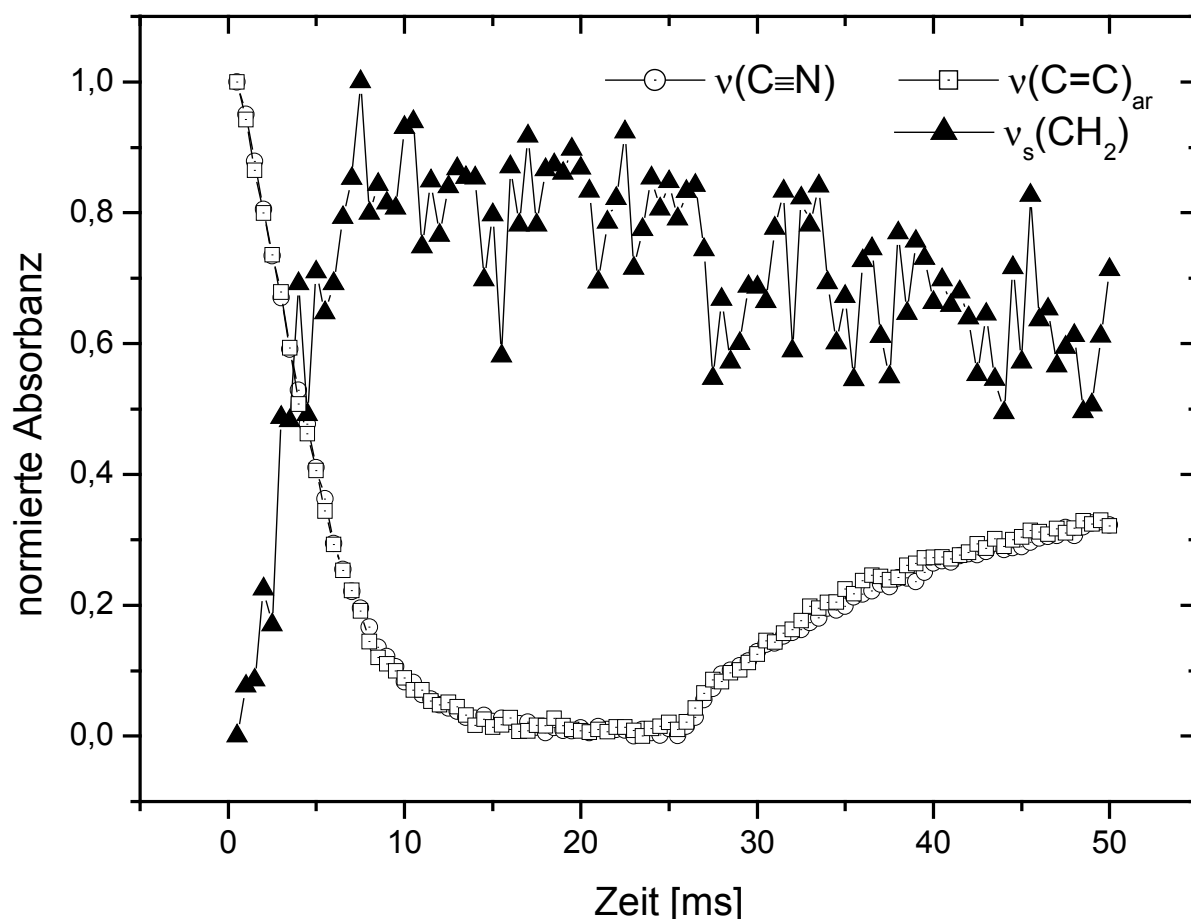


Abb. 6.15 Normierte Absorbanz ausgesuchter Absorptionsbanden während eines Schaltprozesses (Transmissionsmessung, 45°C, 7 V.

Anhand der nachfolgenden Graphiken werden die unterschiedlichen experimentellen Einflüsse, wie Temperatur und Spannung auf das Orientierungsverhalten der Nematoten sowohl im Zellinneren als auch an den Elektrodenoberflächen detaillierter diskutiert.

6.2.2.1 Transmission

In den beiden Darstellungen Abb. 6.16 und Abb. 6.17 ist der Einfluß der angelegten Spannung bzw. der Temperatur auf das Orientierungsverhalten der Flüssigkristallmoleküle als normierte Absorbanz gegen die Zeit nach dem Anlegen der Spannung dargestellt. Anders als bei den zeitaufgelösten Messungen, die in Kap. 6.1.2 dargestellt wurden, erfolgte die Datenaufnahme und das Einschalten des elektrischen Feldes bei $t=0$.

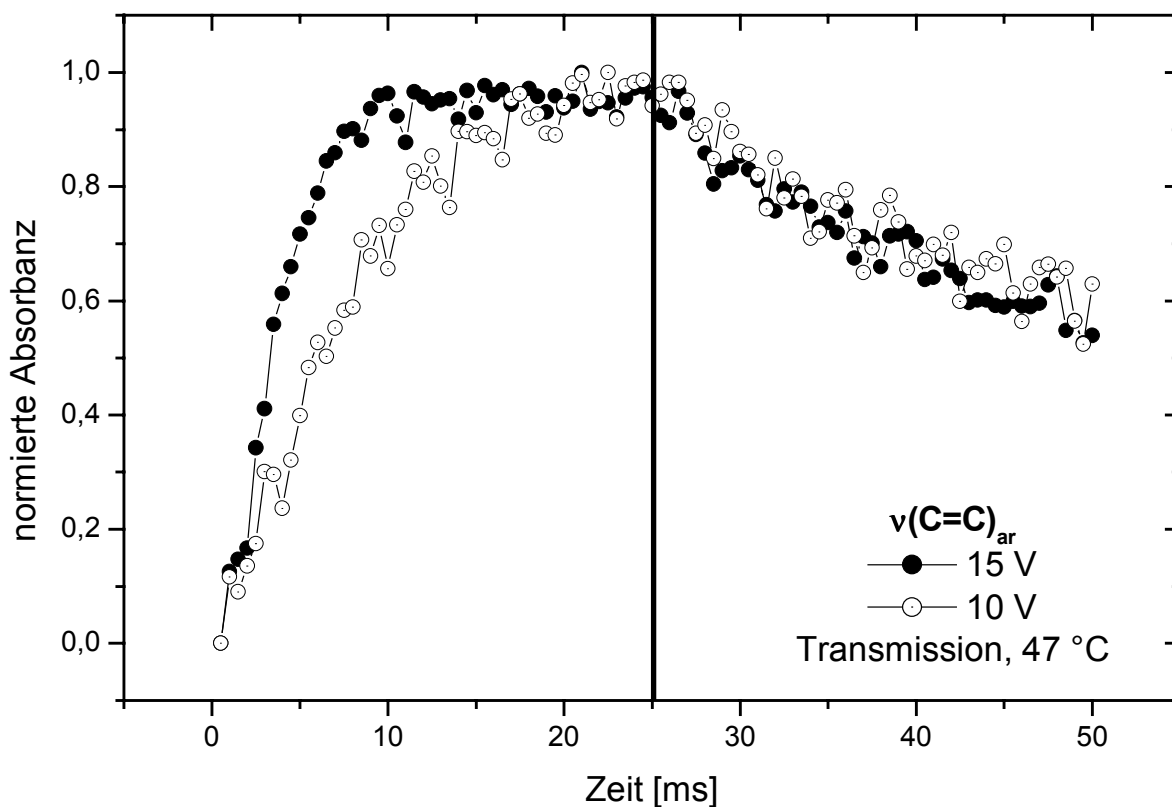


Abb. 6.16 Zeitaufgelöste Transmissionsmessung: Einfluß der angelegten Spannung bei 47°C auf das Orientierungs- und Relaxationsverhalten des Mesogens von 6CPB während eines Schaltvorganges.

In Abb. 6.16 erkennt man beim Anlegen einer höheren Spannung, die schnellere Intensitätszunahme der normierten $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ – Absorption. Bei 15 Volt wird ein Intensitätsmaximum bereits nach ca. 10 ms, bei 10 Volt erst bei ca. 15 ms erreicht. In beiden Fällen lassen sich nach dem Abschalten des elektrischen Feldes keine Unterschiede im Relaxationsverhalten der Moleküle erkennen.

In der Abb. 6.17 erkennt man als Folge der Temperaturänderung keine signifikanten Unterschiede in der Orientierungsbewegung.

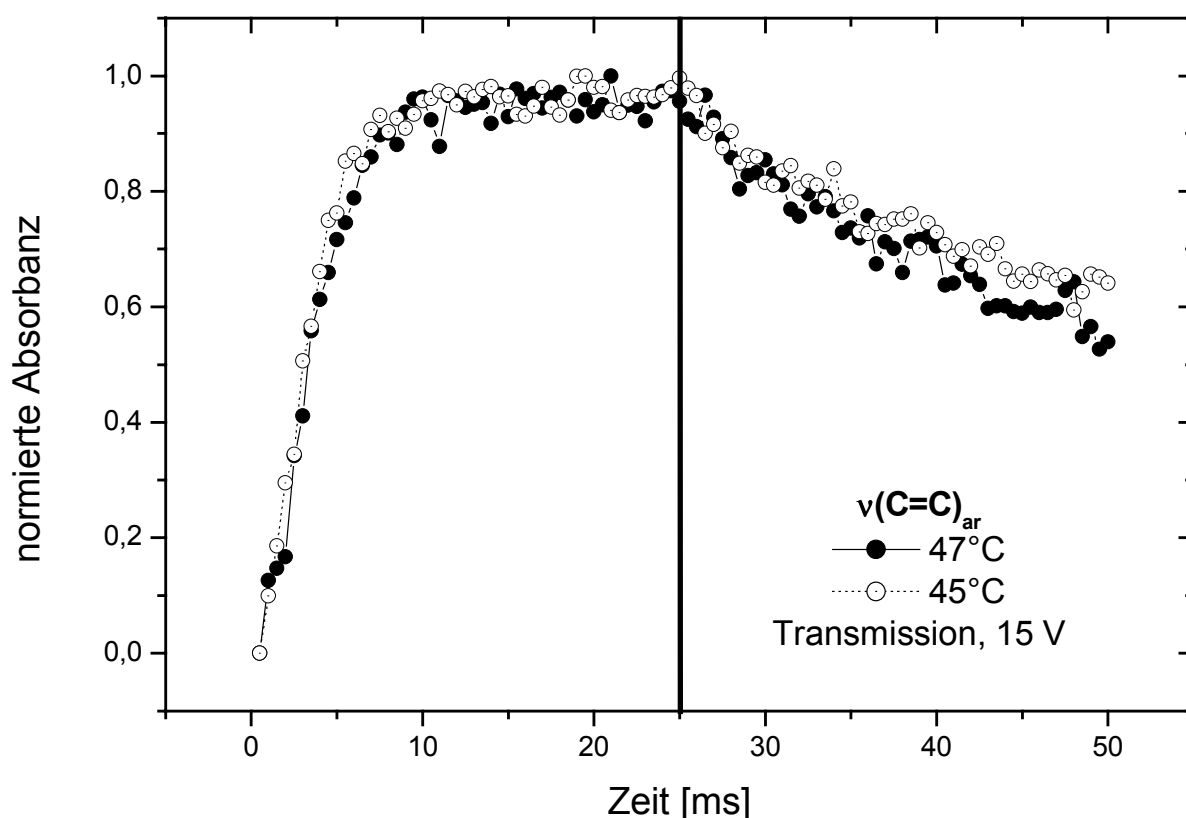


Abb. 6.17 Zeitaufgelöste Transmissionsmessung: Einfluß der Temperatur auf das Orientierungs- und Relaxationsverhalten des Mesogens von 6CPB während eines Schaltvorganges.

6.2.2.2 ATR

Analog zu den Transmissionsexperimenten wurden auch zeitaufgelöste ATR-Messungen vorgenommen, deren Ergebnisse in den Abb. 6.18 und Abb. 6.19 zu sehen sind.

Wie in der entsprechenden Transmissionsmessung, erkennt man auch hier den Einfluß der höheren Spannung auf die Molekülbewegung. Bei 15 Volt wird das Inten-

sitätsmaximum bei etwa 12 ms erreicht. Ein entsprechendes Intensitätsplateau, welches für einen Abschluß der Orientierungsbewegung kennzeichnend wäre, wird bei 10 Volt dagegen nicht erreicht (Abb. 6.18).

In der Relaxationsphase sind nur sehr geringe Unterschiede in den Kurvenverläufen – die bei höherer Spannung geschaltete Probe relaxiert etwas schneller – zu erkennen.

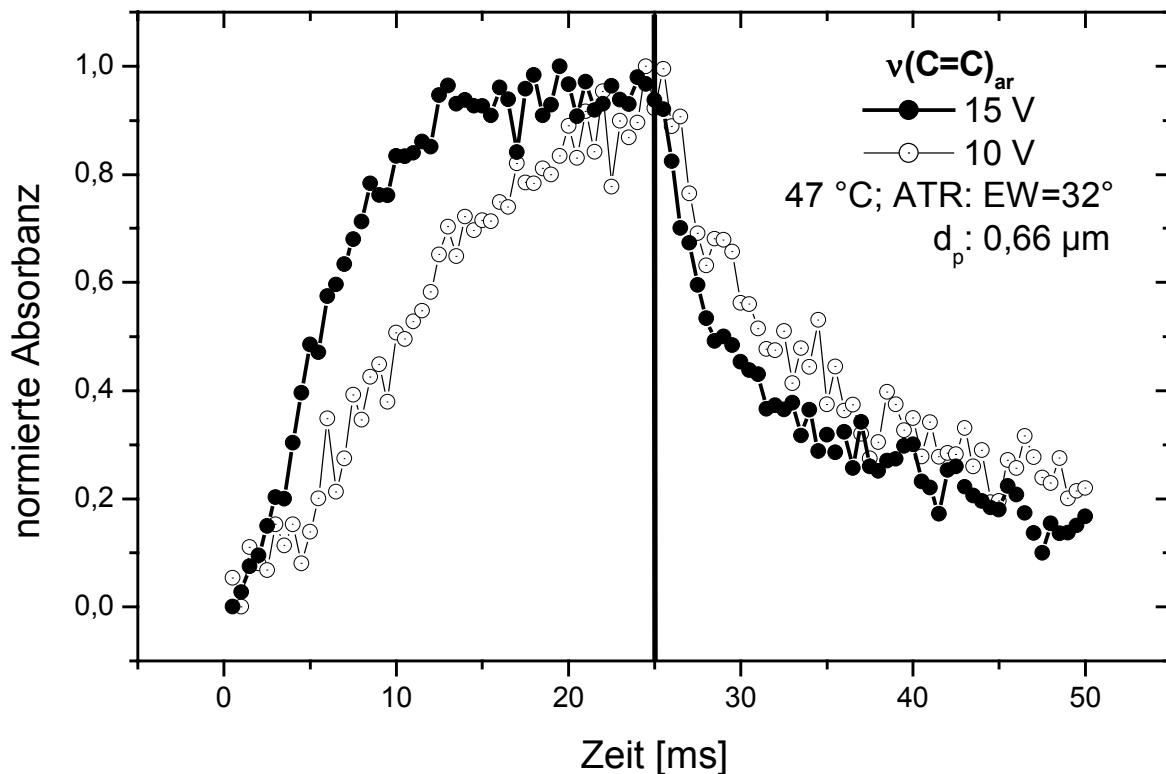


Abb. 6.18 Zeitaufgelöste ATR-Messungen: Orientierungs- und Relaxationsverhalten des Mesogens (6CPB) von oberflächennahen Molekülen (EW=32°, $d_p=0,66 \mu\text{m}$) während des Einflusses verschieden starker Spannungen (15 V, 10 V)

In der Abb. 6.19 ist wiederum der Einfluß auf das Orientierungsverhalten bei zwei verschiedenen Temperaturen (47°C, 45°C) zu sehen. Hier sind geringe Unterschiede in den Kurvenverläufen der Orientierungsphase angedeutet, die bei der höheren Temperatur von 47°C das Erreichen eines Plateaus erkennen lässt. Die bessere Mobilität der Moleküle ist auf die temperaturbedingte Abnahme der Viskosität zurückzuführen. In der Relaxationsphase sind dagegen keine Unterschiede in der Reorientierung zu erkennen.

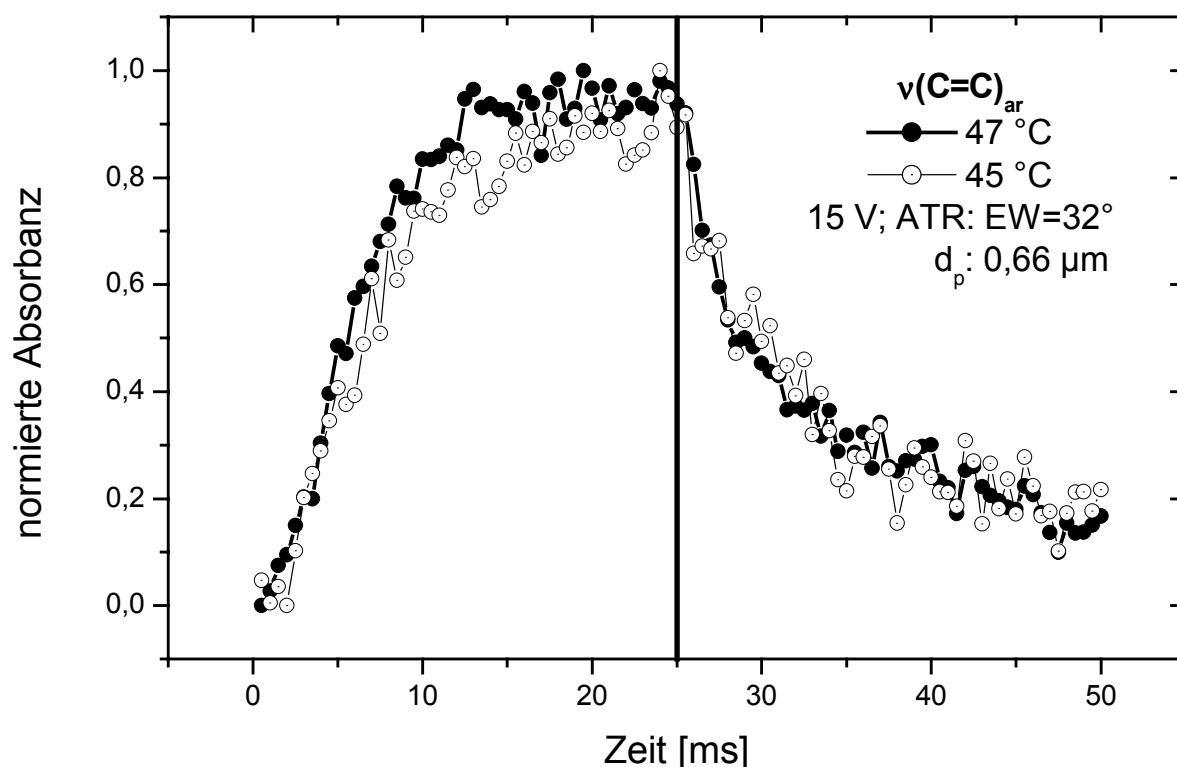


Abb. 6.19 Zeitaufgelöste ATR-Messungen: Schaltverhalten des Mesogens von 6CPB bei einem angelegten elektrischen Feld von 15 V in einer Proben­tiefe von $d_p = 0,66 \mu m$ ($EW = 32^\circ$) relativ zur Elektrodenoberfläche bei zwei verschiedenen Temperaturen.

Der Vergleich der Mesogenbewegung in verschiedenen Proben­tiefen wurde in Abb. 6.20 dargestellt. Bei der größeren Proben­tiefe ($EW = 24^\circ$; $1,58 \mu m$) scheint die Orientierung im Bereich zwischen 5-10 ms etwas schneller zu verlaufen, was aber wegen des etwas verrauschten Kurvenverlaufes der Messung beim Einfallswinkel von 32° ($EW = 32^\circ$; $0,66 \mu m$) nicht als gesichert angenommen werden kann. Die Relaxation hingegen verläuft bei der geringeren Proben­tiefe signifikant schneller, was auf Attraktionskräfte der Elektrodenoberfläche auf die Moleküle zurückgeführt werden kann.

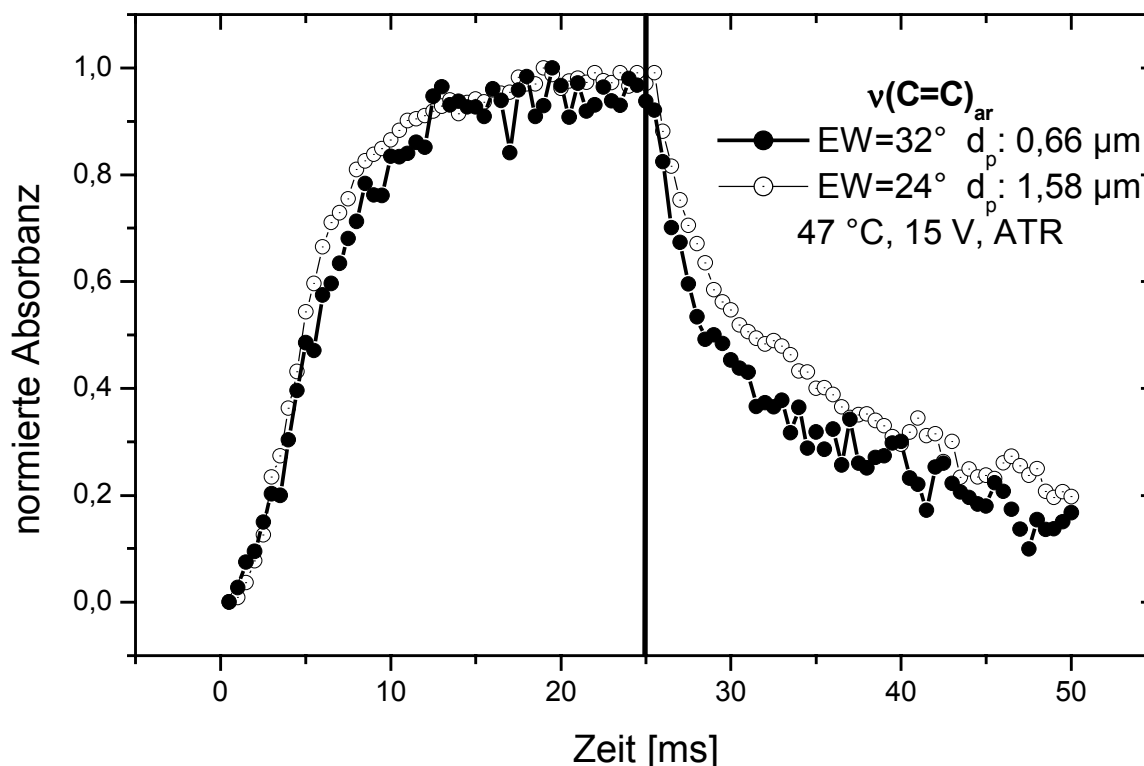


Abb. 6.20 Zeitaufgelöste ATR-Messung: Orientierungs- und Relaxationsverhalten des Mesogens oberflächennaher Moleküle von 6CPB in unterschiedlichen Abständen von der Elektrodenoberfläche EW=32° (0,66 μm) und EW= 24° (1,58 μm) bei 47 °C und 15 V.

6.2.2.3 Vergleich Transmission / ATR

Interessant ist der direkte Vergleich von Transmissions- und ATR-Messungen. In der Abb. 6.21 sind die Intensitätsverläufe bei identischen Bedingungen (45°C, 15 Volt) dargestellt. Die Orientierung verläuft bei der Transmissionsmessung, also im Zellinneren, aufgrund der geringeren Attraktionskräfte der Elektrodenoberfläche wesentlich schneller, während die Bulk-Moleküle im Vergleich zu den oberflächennahen Molekülen deutlich langsamer relaxieren.

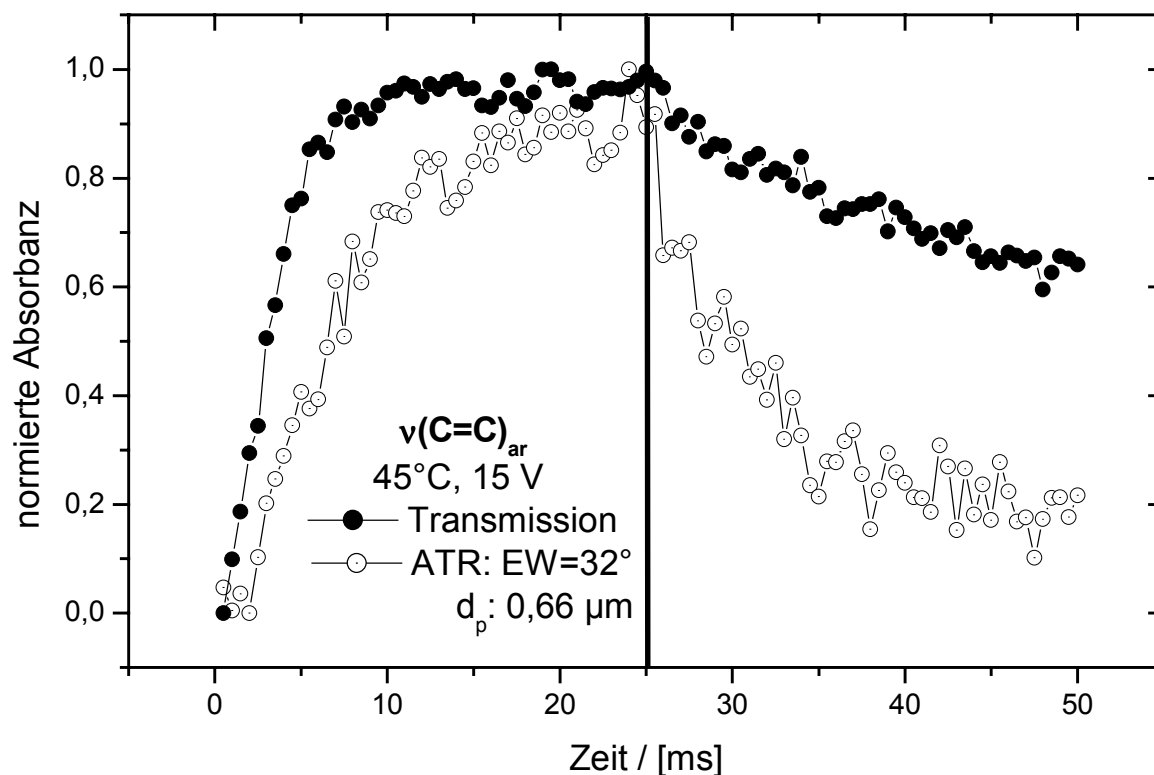


Abb. 6.21 Vergleich der Molekülbewegungen des Mesogens (6CPB) während der Orientierungs- und Relaxationsphase im Zelleninneren und an der Oberfläche (EW=32°; $d_p=0,66\text{ }\mu\text{m}$) während eines Schaltvorganges bei 15 V und 45 °C.

In Abb. 6.22 ist ein ähnlicher Zusammenhang für 47°C zu beobachten der aber vor allem in der Orientierungsphase nicht ganz so ausgeprägt ist. Dies ist vor allem auf die geringere Viskosität bei der höheren Temperatur und der damit verbundenen größeren Mobilität der Moleküle sowie der reduzierten Wechselwirkungen mit der Elektrodenoberfläche zurückzuführen.

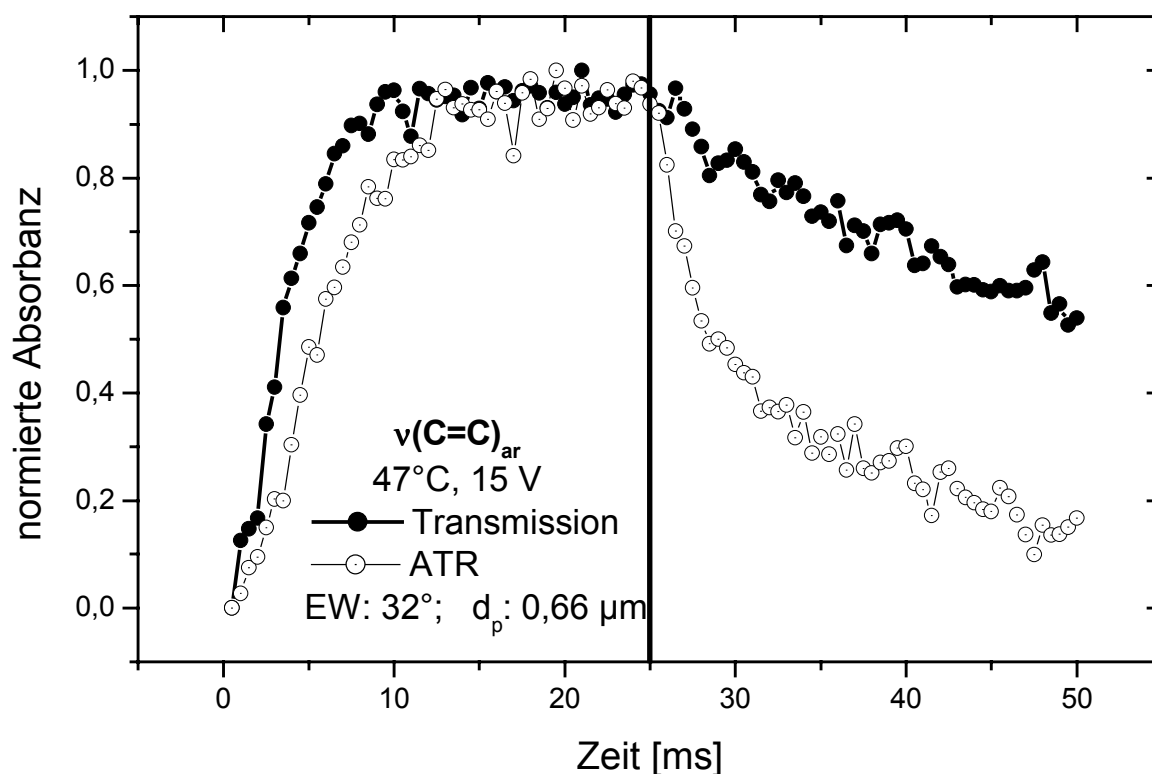


Abb. 6.22 Vergleich des Ansprechverhaltens (6CPB) der Bulk – Moleküle (Transmissionsmessung) und der oberflächennahen Moleküle (ATR, EW=32°, d_p =0,66 μm) bei 47 °C, 15 V, anhand des normierten Intensitätsverlaufes der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ – Absorption

Die zeitaufgelösten Aufnahmen belegen deutlich die Existenz unterschiedlicher Spezies innerhalb einer Flüssigkristallzelle. Die Unterschiede in der Orientierungs – und Relaxationsphase werden vor allem durch Oberflächenkräfte der Elektroden verursacht. Die Beweglichkeit oberflächennaher Moleküle erscheint dadurch beim Einschalten des Feldes merklich gehemmt und äußert sich beim Abschalten in einer rascheren Relaxation.

6.3 Ferroelektrisches Seitenkettenpolymer

6.3.1 Statische Messungen

Wie bei den nematischen Proben (5CB, 6CPB) wurden mit dem ferroelektrischen Polymer zunächst statische Messungen durchgeführt, um Informationen über die Orientierung der Moleküle in der Meßzelle zu erhalten. Die Kenntnis der räumlichen Lage der Molekülsegmente ist für die Interpretation von zeitaufgelösten Messungen erforderlich [63].

6.3.1.1 Transmission

In der nachfolgenden Abb. 6.23 sind die Polarisationspektren des ferroelektrischen flüssigkristallinen Polymers (FLCP) dargestellt.

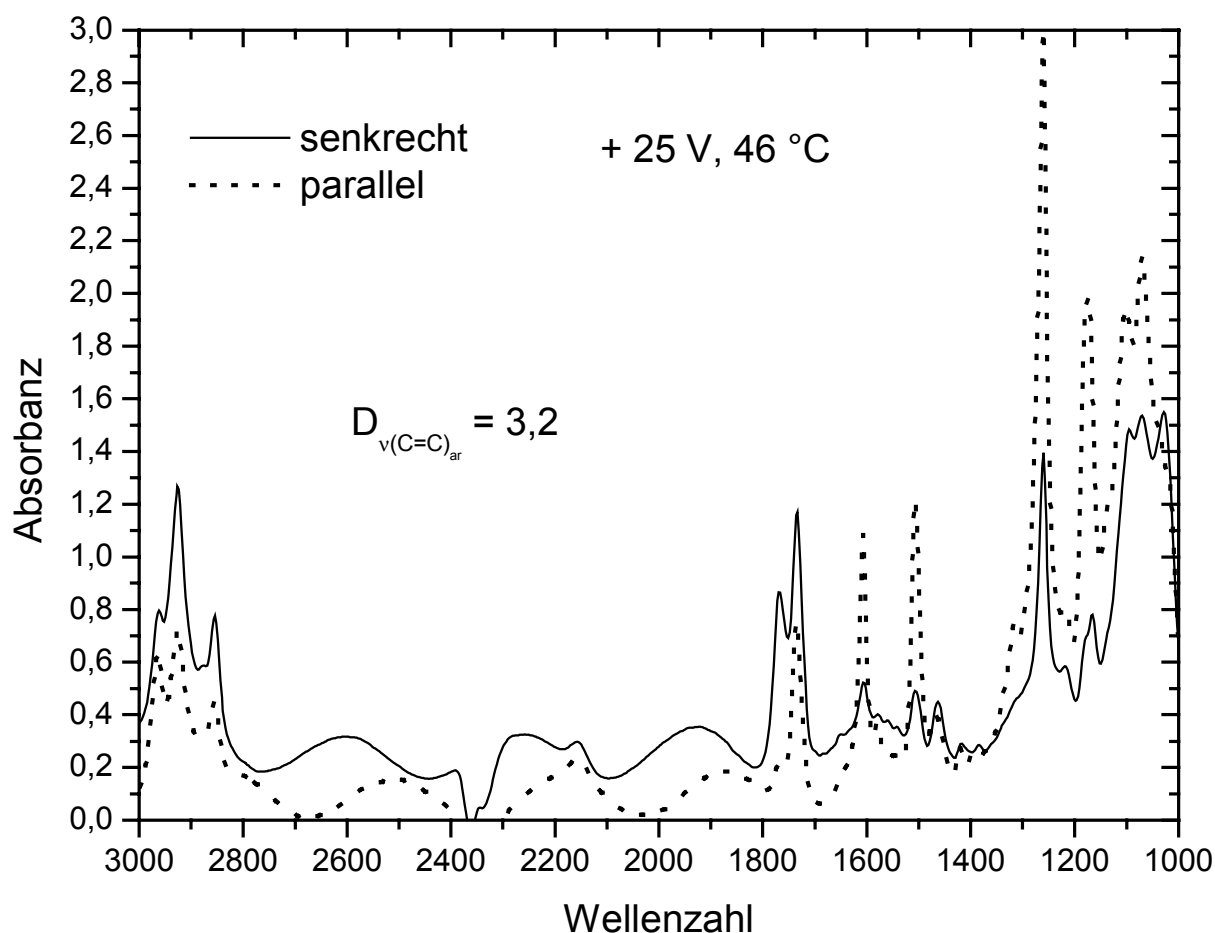


Abb. 6.23 Transmissionsmessungen mit s- und p-polarisierter IR-Strahlung zur Darstellung des Dichroismus ($D_{\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}} = 3,2$) des untersuchten FLCP's, bei 25 Volt, 46 °C.

Meßergebnisse

Die Messungen wurden mit p- und s-polarisierter Strahlung, bei 46 °C sowie in einem Polungszustand durchgeführt, der sich nach dem Anlegen einer positiven Gleichspannung von +25 Volt einstellt.

Wie auch schon bei dem Nemat 6CPB, wurden Spektren, bei denen Interferenzmuster auftraten, zur Berechnung des Elektrodenabstandes verwendet. In der Abb. 6.24 wurden die gekennzeichneten Interferenzmaxima für die Berechnung herangezogen und ein Elektrodenabstand von ca. 14,5 µm ermittelt.

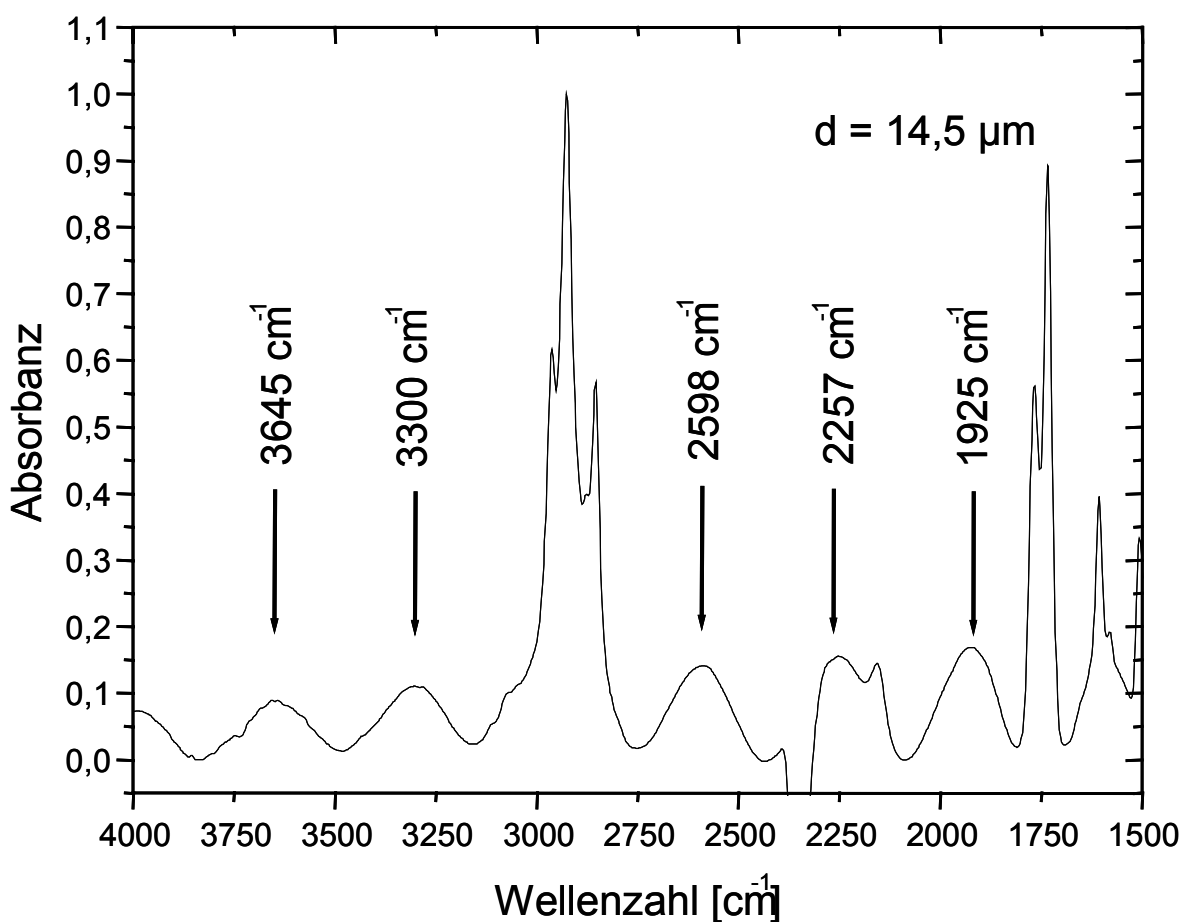


Abb. 6.24 Berechnung des Zellabstandes, anhand eines Spektrums einer statischen Messung von FLC, bei dem Interferenzmuster auftraten. Der mittlere Abstand der Interferenzmaxima wurde zu 350 cm⁻¹ bestimmt, woraus ein Wert von d=14,5 µm resultierte.

Wie in Kap. 4 detailliert beschrieben, wurde ein Spektrensatz jeweils bei + 25 Volt, - 25 Volt und 0 Volt zur Erzeugung von Polardiagrammen aufgenommen. Bei den Transmissionsaufnahmen wurde die **Scherrichtung** in 90° - Richtung, bei den ATR-Messungen die **Polarisatorstellung** in s-Polarisationsrichtung (90°) fixiert.

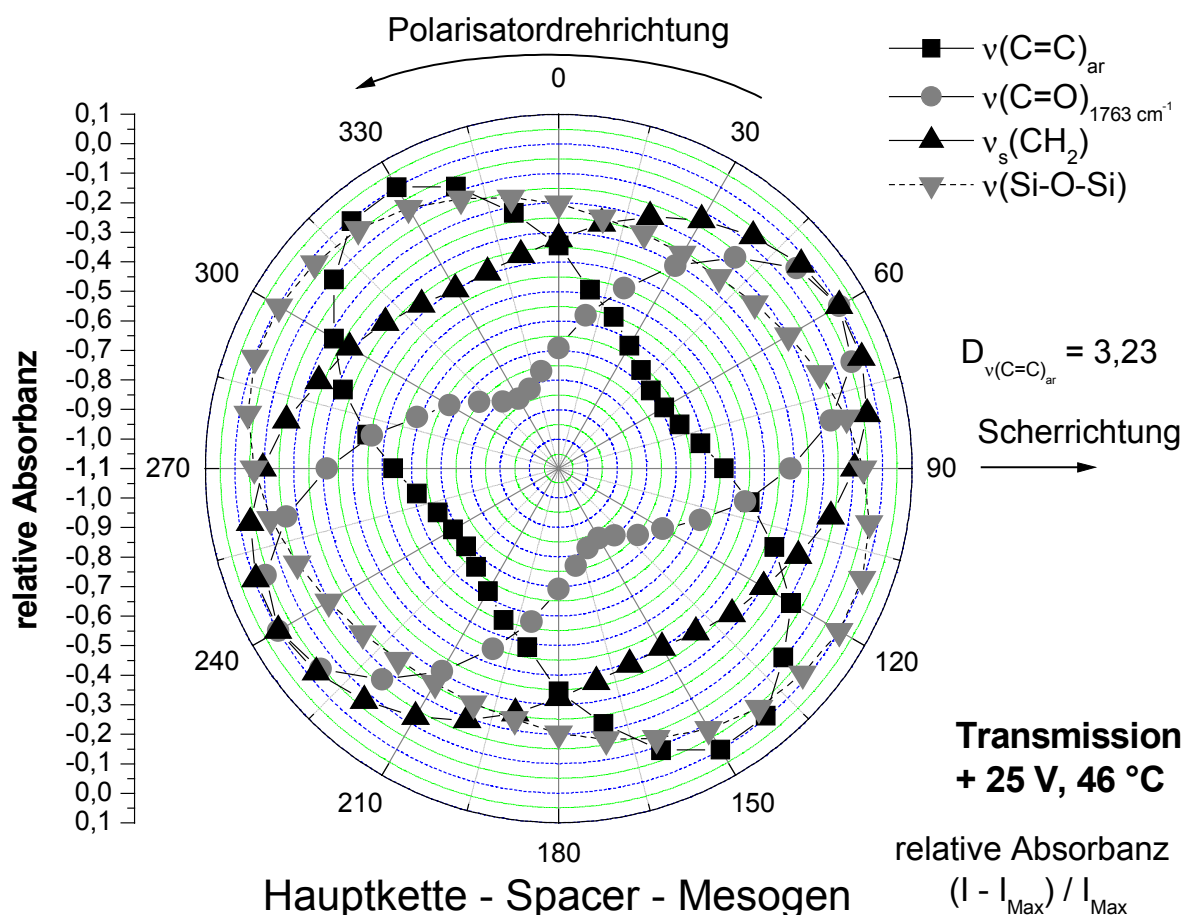


Abb. 6.25 Polardiagramm (Transmissionsmessungen) von FLCF bei + 25 V, 46 °C, mit ausgewählten Absorptionen zur Darstellung der Orientierung der einzelnen Molekülsegmente Mesogen ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$), Spacer ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$) und Hauptkette ($\nu(\text{Si-O-Si})$) zur Scherrichtung als relative Absorbanz in Abhängigkeit von der IR-Polarisationsrichtung.

Den Graphiken Abb. 6.25 - Abb. 6.27 kann man im Detail entnehmen, wie sich die einzelnen Molekülsegmente in den verschiedenen Polungszuständen ausrichten. Die Mesogene nehmen eine Position von ca. 60° relativ zur Scherrichtung ein (Abb. 6.25 und Abb. 6.26). Der Dichroismus in diesen beiden Zuständen, gemessen anhand der maximalen und minimalen $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ -Absorptionsintensitäten, ist in beiden Zuständen vergleichbar und beträgt etwa 3,2. Durch die relative Normierung ist ein Vergleich der Intensitätsverhältnisse der jeweiligen Absorptionen sowie ihrer Güte (Information bzgl. des Ordnungsgrades, s. Kap. 5.3.2) anhand der Einschnürung der Erdnußform möglich. So erkennt man z.B., daß die Carbonylfunktionalität eine bessere Orientierung als die $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ -Absorption aufweist, die aber um 90° zur Mesogenachse verdreht ist. Die aliphatische Streckschwingung hat ihr Intensitätsmaximum

ebenfalls senkrecht zum Mesogen, bei ca. 30° relativ zur Scherrichtung, weist aber eine nicht so gute Orientierung auf, wie die beiden zuerst genannten Segmente. Diese schlechtere Orientierung ist auf die höhere Beweglichkeit der flexiblen Kette zurückzuführen (s. Kap. 6.1 und 6.2). Da das ÜM der $\nu_s(\text{CH}_2)$ -Schwingung senkrecht zur aliphatischen Kette und das Intensitätsmaximum ca. 90° versetzt zu dem der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ -Absorption liegt, kann von einer annähernd gleichen Ausrichtung des Spacers und des Mesogens ausgegangen werden. Der deutlich kleinere Dichroismus der $\nu_s(\text{CH}_2)$ - Funktionalität von $D_{\nu(\text{CH}_2)} = 1,66$ weist aber auf eine stark verwinkelte Konformation des aliphatischen Segmentes hin.

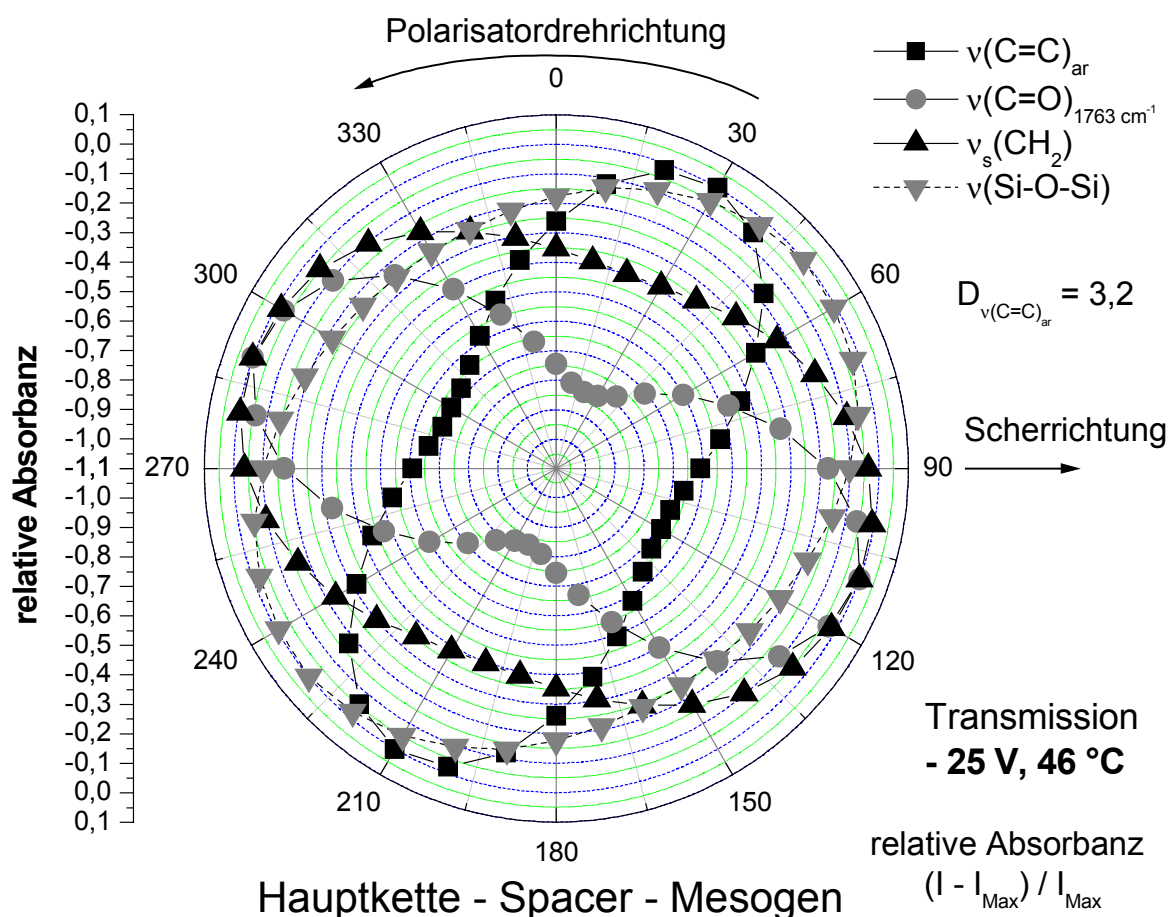


Abb. 6.26 Polarplot (Transmissionsmessungen) des zweiten Polungszustandes des FLCP's bei - 25 V, 46 °C, der analog zu dem in Abb. 6.25 erstellt wurde. Der Vergleich zum Polungszustand bei +25 V zeigt die symmetrische Orientierung der jeweiligen Molekülsegmente untereinander sowie zur Scherrichtung, die sich ebenfalls in den angegebenen Dichroismen der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ - Absorption widerspiegelt.

Den geringsten Dichroismus zeigt die für die Polymerhauptkette charakteristische $\nu(\text{Si-O-Si})$ -Absorptionsbande. Da das entsprechende $\ddot{\text{U}}\text{M}$ parallel zur Hauptkette gerichtet ist, ist ihre Lage bezüglich der Mesogenachse etwa 20° versetzt. Allerdings zeigt die fast isotrope Verteilung der Absorptionsintensitäten, daß die Polymerhauptkette nur eine schwach ausgeprägte Vorzugsorientierung besitzt.

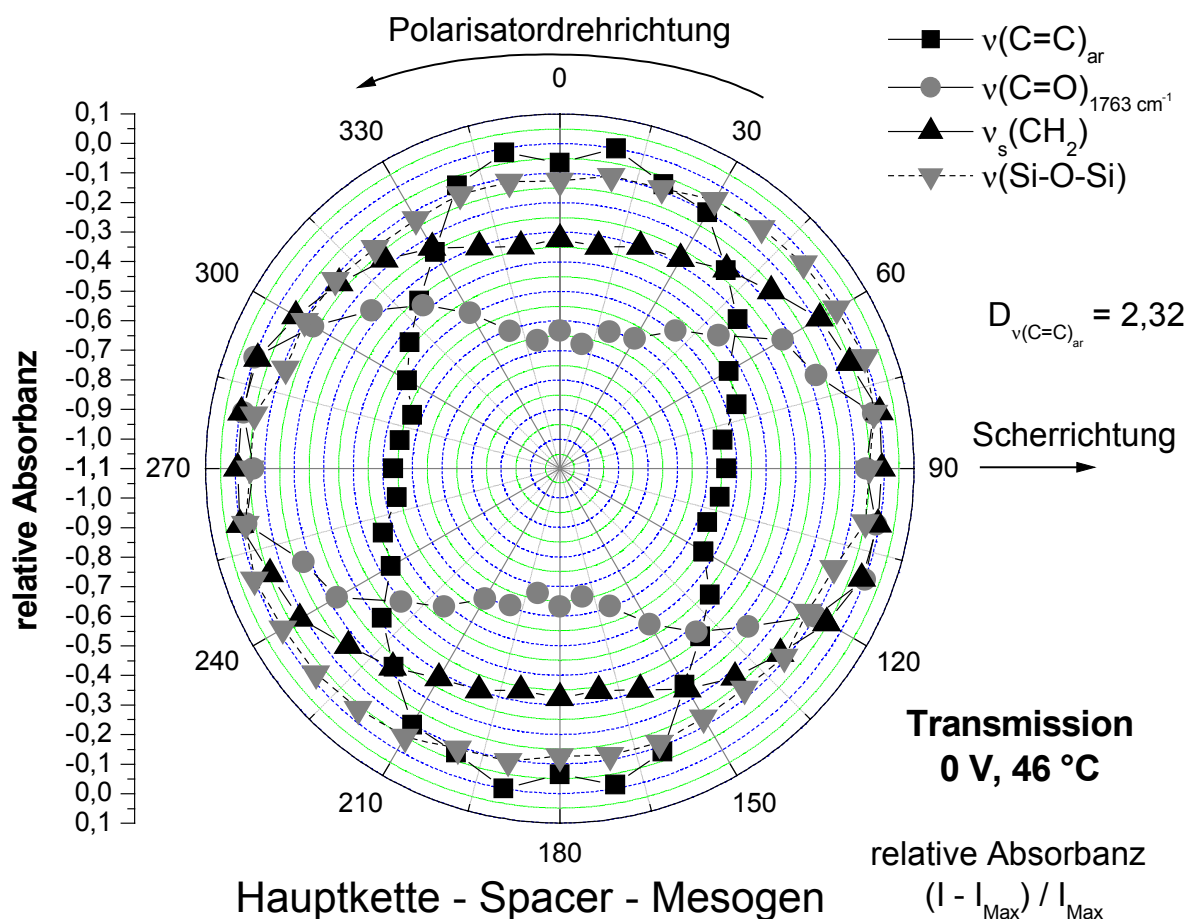


Abb. 6.27 Polarplot (Transmissionsmessungen): des untersuchten FLCP's bei 0 V, 46 °C. Im Gegensatz zur Abb. 6.25 und Abb. 6.26 liegen die Absorptionsmaxima der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ - (Mesogen) und der $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ - Schwingung (Spacer) senkrecht bzw. parallel zur Scherrichtung. Der Dichroismus von $D_{\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}} = 2,32$ fällt geringer aus als bei den beiden Polungszuständen.

Die für die beiden Polungszustände gemachten Beobachtungen bezüglich der Orientierung der jeweiligen Molekülsegmente in Bezug auf die Scherrichtung stehen im Einklang mit bereits publizierten Ergebnissen von Untersuchungen an anderen FLCs [61]. Abweichend davon ist jedoch die Beobachtung, daß bei 0 V das Meso-

gen und der Spacer einen Zwischenzustand bezüglich der beiden Polungszustände einnehmen (Abb. 6.27).

Bei 0 Volt (Abb. 6.27) ist das dichroitische Verhältnis der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ Absorption kleiner, verglichen mit den Polungszuständen bei ± 25 V. Alle Segmente weisen eine schlechtere Orientierung, die der Hauptkette sogar annähernd eine isotrope Verteilung auf. Eine analoge Untersuchung von MHPOBC, bei dem es sich um eine antiferroelektrische flüssigkristalline Modellverbindung (AFLC) handelt, ergab vergleichbare Polardiagramme zu den bereits in den Abb. 6.25 - Abb. 6.27 dargestellten /102/. Der Wechsel der Intensitätsmaxima in den Abb. 6.25 - Abb. 6.27 würde einen Phasenübergang von einer helixartigen SmC^*_A - zu einer SmC^* - Phase vermuten lassen (s. Kap.2.2.5.1). Analoge Ergebnisse erhielten auch Kremer et. al. bei der Untersuchung eines FLCP, das jedoch eine SmA -Phase aufwies /65/.

Daß es sich bei der hier untersuchten Substanz nicht um eine antiferroelektrische oder um eine Verbindung handelt, die eine SmA -Phase aufweist, geht aus DTA – Analysen hervor, nach denen nur eine SmC^* - Phase vorhanden ist (s. Abb. 5.11).

Daß die gemachten Beobachtungen aus einer vorliegenden Helixstruktur resultieren, wie sie bei einer SmC^* - Phase auftritt (Kap. 2.2.5, Abb. 2.10) kann als gesichert angesehen werden. Nach den Beobachtungen von Lagerwall und Clark kann eine Helixformation durch ausreichend starke elektrische Felder entwunden werden. Die beiden Polungszustände, in denen sich die Moleküle in einem bestimmten Neigungswinkel zur Schichtensenkrechten ausrichten, sind umso stabiler, je größer die Ganghöhe der Helix im Inneren der Zelle ist. Eine metastabile Orientierung liegt bei kleinen Ganghöhen ($0.1 - 0.5 \mu\text{m}$) vor /5/. Wenn es sich um eine instabile Orientierung handelt, reorientieren sich die Moleküle wieder zur Helixstruktur. Die Orientierung der Moleküle in dieser Struktur führt zur Mittelung der optischen Achse in Scherrichtung und somit zu den beobachteten Intensitätsverhältnissen in Abb. 6.27. Mit dieser „Mittelung“ sind entsprechende Verschlechterungen hinsichtlich der dichroitischen Verhältnisse verbunden.

Der vorliegende, relativ große Elektrodenabstand von ca. $10 \mu\text{m}$ ermöglicht die Bildung einer Helixstruktur. Erst eine Verringerung dieses Abstandes (ca. $0.5 - 2 \mu\text{m}$) führt zur Störung der Helix und damit zum oberflächenstabilisierten Zustand (SSFLC) /74/.

6.3.1.2 ATR-Modus

Verglichen mit den Polarplots der Transmissionsmessungen scheint die Lage der oberflächennahen Moleküle zur Scherrichtung ähnlich zu sein, mit Ausnahme der Polung bei -25 V , die für die Transmissionsmessung in Abb. 6.26 und für die ATR-Messung in Abb. 6.30 zu sehen sind. Die Positionen der verschiedenen Segmente relativ zueinander sind äquivalent zu denen, die in den Transmissionsmessungen beobachtet wurden. Die Intensitätsverteilungen (die Erdnußform, die Informationen zur Orientierungsverteilung liefert) der $\nu_s(\text{CH}_2)$ – (Spacer) und $\nu(\text{Si-O-Si})$ - (Polymerhauptkette) Absorptionen sind analog den Ergebnissen aus den entsprechenden Transmissionsplots, d.h. ausgeprägte Unterschiede lassen sich bei einem Vergleich zwischen ATR und Transmission nicht erkennen.

Die Orientierung, zumindest die der mesogenen Absorption $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$, gemessen am Grad der Einschnürung der Erdnußform, ist dagegen bei den oberflächennahen Molekülen in den beiden Polungsarten und bei der stromlosen Messung ($\pm 25\text{ V}$, 0 V) signifikant besser. Die berechneten dichroitischen Verhältnisse sind, bis auf die Messung bei $+25\text{ V}$, ungefähr gleich groß. Die $\nu(\text{C}=\text{O})_{1763\text{ cm}^{-1}}$ - Absorption in Oberflächennähe weist aufgrund der breiteren Erdnussform und der geringeren Einschnürung auf eine schlechtere Orientierung als im Bulk (Abb. 6.25 - Abb. 6.31), was durch die entsprechenden dichroitischen Verhältnisse bestätigt wird (Tab. 7).

Tab. 7 Dichroitische Verhältnisse aus den Absorptionsintensitäten der in Abb. 6.25 - Abb. 6.31 dargestellten Ergebnisse

D	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$		$\nu_s(\text{CH}_2)$		$\nu(\text{C}=\text{O})_{1763\text{ cm}^{-1}}$		$\nu(\text{Si-O-Si})$	
	Trans	ATR	Trans	ATR	Trans	ATR	Trans	ATR
+ 25 V	3,2	3,9	1,7	2,1	5,7	3,1	1,4	1,6
- 25 V	3,2	3,4	1,7	2,0	5,5	3,1	1,3	1,6
0 V	2,3	2,4	1,5	2,2	3,1	2,6	1,2	1,4

Die Unterschiede der dichroitischen Verhältnissen zwischen Bulk und Oberfläche sind bei der $\nu(\text{C=O})_{1763\text{ cm}^{-1}}$ - Absorption am deutlichsten. Eine schlechtere Orientierung wird nach B. Jérôme durch die eingeschränkte Freiheit der Mesogene hervorgerufen, die an der Oberfläche nicht mehr ihre „optimale“ Orientierung einnehmen können [76]. In dieser „optimalen“ Position herrscht eine gute anisotrope Verteilung der Mesogene, die sich in Transmission z.B. im höheren Dichroismus der betrachteten $\nu(\text{C=O})$ - Absorption bei 1763 cm^{-1} verdeutlicht. Hierbei liegen die ÜM der Carbonylfunktion überwiegend in einer Richtung (30° zur Scherrichtung). Dieser hohe Ordnungsgrad wird an der Oberfläche aufgrund der genannten Restriktionen verhindert, was sich in einer Verschlechterung der Orientierung ausdrückt. Daß sich diese Effekte besonders bei der endständigen Esterfunktionalität (Abb. 6.28) auswirken, liegt vermutlich an deren exponierteren Lage im Molekül, auf die restriktive Einflüsse der Oberfläche einen größeren Einfluß haben.

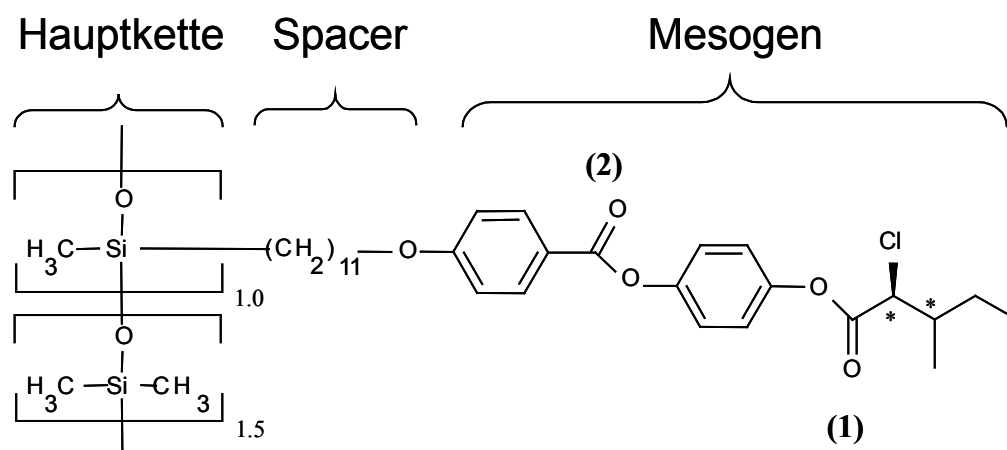


Abb. 6.28 Molekülstruktur des FLCF's (s. Abb. 5.11)

Dieser Oberflächeneinfluß äußert sich bei der $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ - Absorption in einer etwas anderen Form. Zwar beobachtet man, wie bereits erwähnt, ähnliche dichroitische Verhältnisse, jedoch sind die Intensitätsverteilungen bei den Transmissionspolarplots in Abb. 6.25 und Abb. 6.26 deutlich schlanker, was auf eine bessere Orientierung deutet, als bei den ATR-Messungen (Abb. 6.29 und Abb. 6.30), die eine rundere Form aufweisen. Die geringere Einschnürung der Erdnußform in Transmission ist

darauf zurückzuführen, daß hierbei die gesamten Moleküle während der Messung erfaßt werden und somit deren Absorptionen gemittelt werden

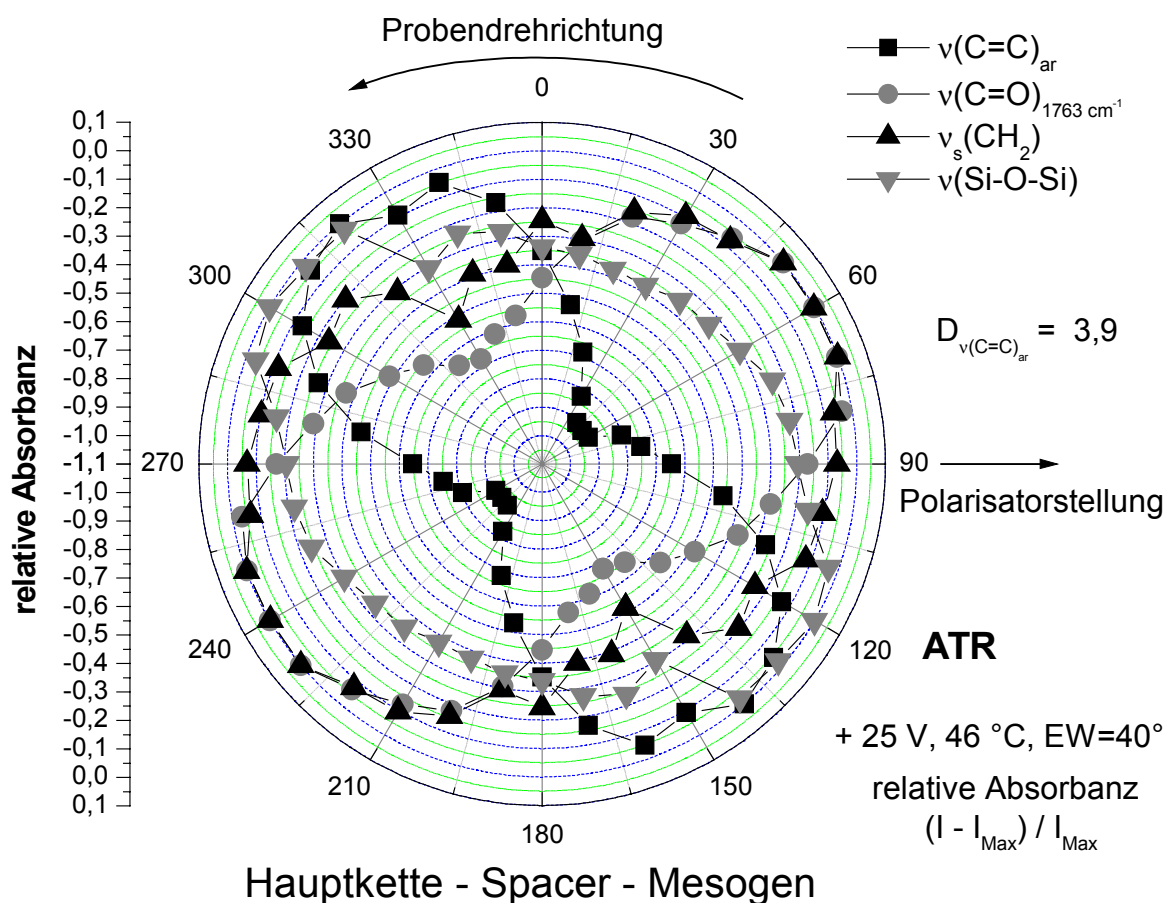


Abb. 6.29 Polarplot (ATR-Messungen) des untersuchten FLCP's bei +25 Volt, 46°C und EW=40° bzw. $d_p=0,48 \mu\text{m}$.

Die eingangs erwähnte Differenz der Intensitätsmaxima der beiden Polungszustände bei – 25 V in ATR und Transmission (Abb. 6.26 und Abb. 6.30) von etwa 10° kann auf Abstoßungseffekte der Oberfläche auf die Mesogene erklärt werden.

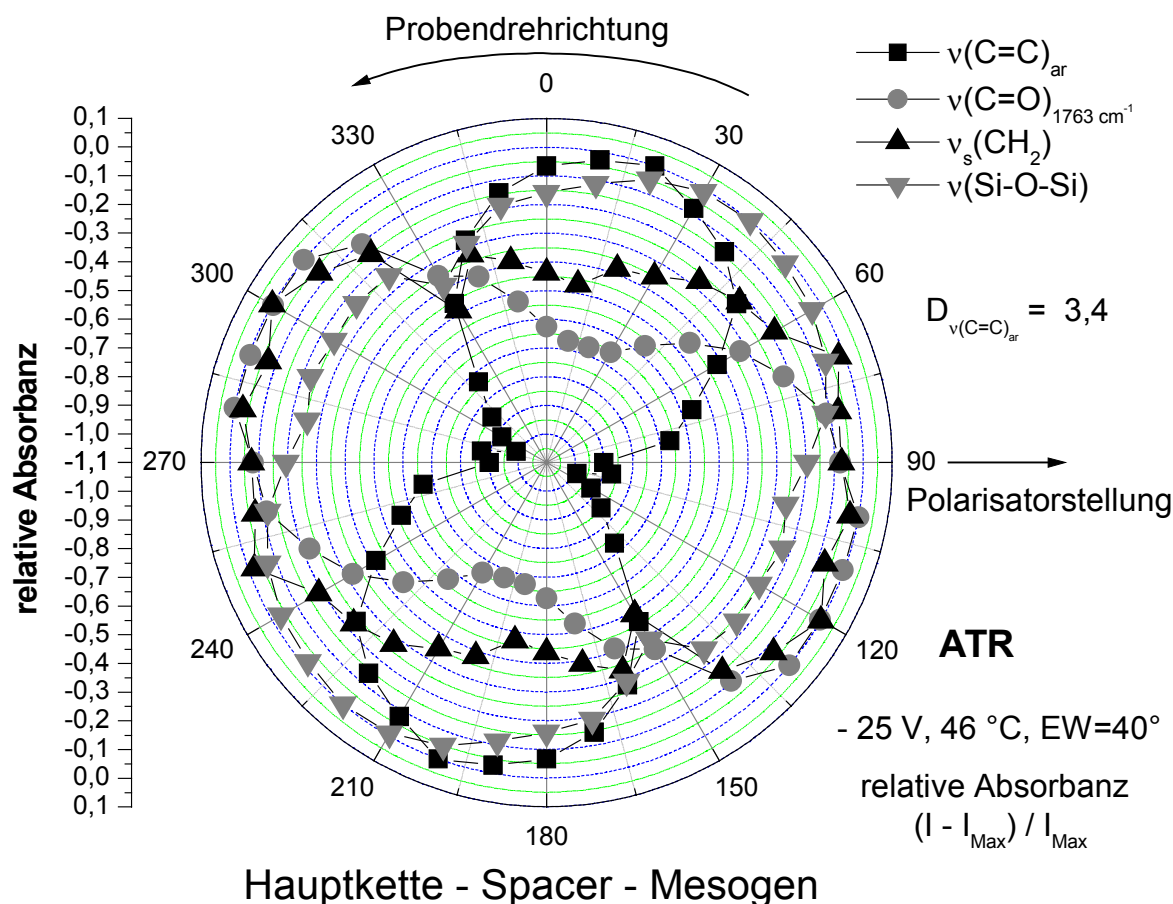


Abb. 6.30 Polarplot (ATR-Messungen) des zweiten Polungszustandes des FLCP's, bei -25 Volt, 46°C und EW=40° ($d_p=0,48 \mu\text{m}$).

Die mesogenen Gruppen, die an der Polymerhauptkette fixiert sind, verlieren die Möglichkeit, sich unabhängig voneinander zu orientieren. Dies führt dazu, daß sie an der Oberfläche nicht die gleiche Orientierung annehmen, als wenn sie sich frei bewegen könnten [76]. Der Polymerketteneinfluß, der zur Änderung der Wechselwirkung zwischen Mesogen und Oberfläche führen kann, wurde z.B. bei flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren beobachtet, deren Seitenketten eine terminale polare Nitrilgruppe, wie bei Cyanobiphenylen, enthielten [119, 120]. Die Moleküle orientieren sich derart, daß die polare Funktionalität von einer freien Oberfläche wegzeigt [118]. Bei einem LC-Seitenkettenpolymer würde dies dazu führen, daß einerseits die Moleküle mit ihrer Hauptkette an der Oberfläche festgelegt sind und die Seitengruppen in einer Richtung orientiert sind. Da das aus sterischen Gründen unmöglich ist, wird dieses Konformationsproblem gelöst, indem sich die Seitengruppen parallel zur Oberfläche orientieren. Dieser Zustand entspricht dem Polungszustand bei + 25 V,

der in Abb. 6.29 zu sehen ist. Der zweite Polungszustand bei -25 V (Abb. 6.30) wird aufgrund der eingeschränkten Bewegungsfreiheit, anders als in Transmission (Abb. 6.26), nicht ganz erreicht, woraus eine Differenz der Absorptionsmaxima von 10° resultiert.

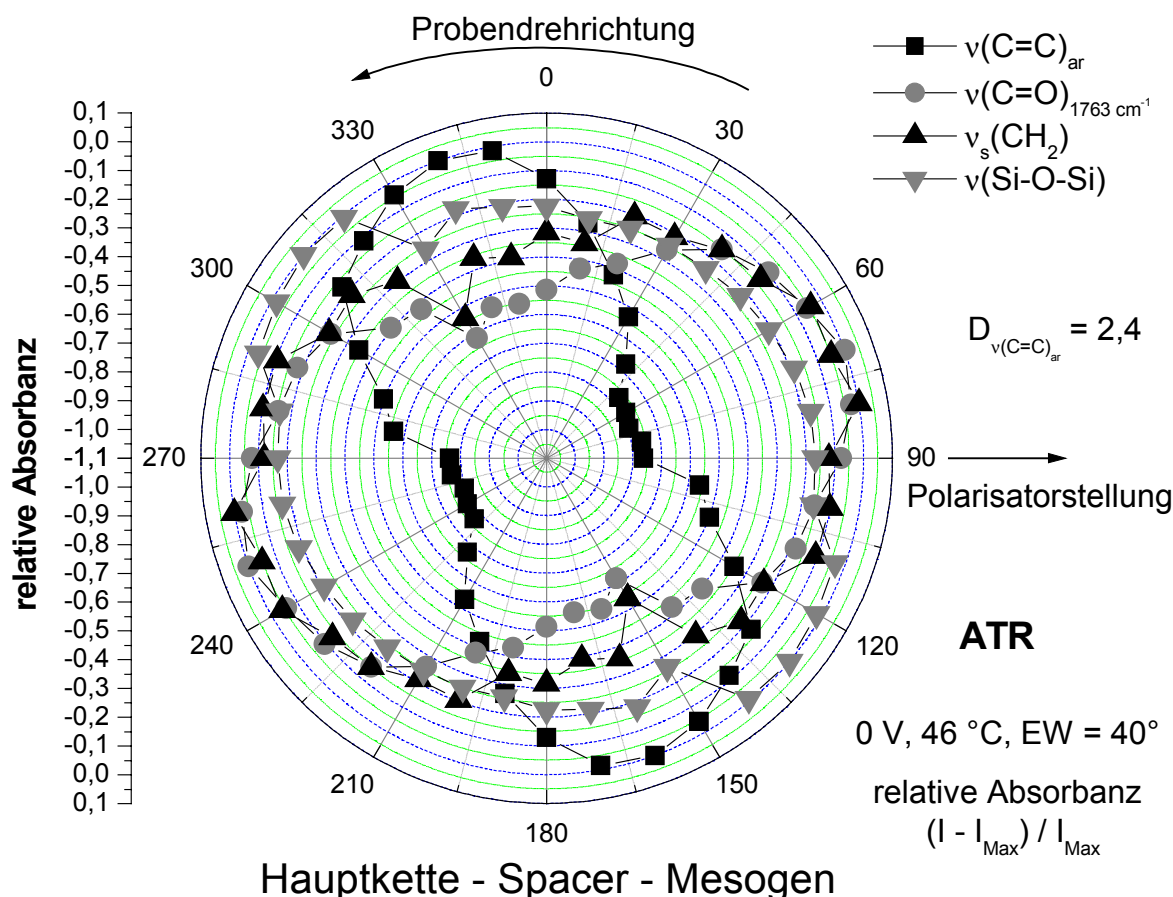


Abb. 6.31 Polarplot (ATR-Messung) bei 0 Volt, 46°C und $\text{EW}=40^\circ$ ($d_p=0,48\text{ }\mu\text{m}$).

Wie bei den Transmissionsaufnahmen, ist auch an der Elektrodenoberfläche ($0,48\text{ }\mu\text{m}$) die Orientierung bei der stromlosen Messung schlechter als in den beiden Polungszuständen (Abb. 6.31), jedoch liegen die Intensitätsmaxima im ATR-Modus im Gegensatz dazu nicht parallel bzw. senkrecht zur Scherrichtung.

Der oberflächenstabilisierende Effekt ist im Polarplot der ATR-Messung in Abb. 6.31 für 0 V , 46°C und einen $\text{EW}=40^\circ$, bzw. $d_p = 0,48\text{ }\mu\text{m}$, zu erkennen, der sich in einem bevorzugten Orientierungszustand der oberflächennahen Mesogene manifestiert. Bei den Transmissionsmessungen bei 0 V (Abb. 6.27), verliefen die Intensitätsverteilungen der Absorptionen als Folge einer Orientierung der Bulk – Moleküle im Zelleninne-

ren in einer Helixstruktur, parallel und senkrecht zur Scherrichtung, während an der Oberfläche die Intensitätsmaxima im wesentlichen denen der ATR-Messung des Polungszustandes bei + 25 V entsprechen (Abb. 6.29). Die Ursache hierfür liegt im bereits erwähnten Oberflächeneinfluß, bzw. der sterischen Beschränkung der Polymerkette an der Elektrodengrenzfläche. Daß Oberflächen generell eine SmC^* - Phase stabilisieren ist mittlerweile experimentell gesichert [74, 78].

6.3.2 Zeitaufgelöste Messungen

6.3.2.1 Transmission

Anhand der Absorptionsintensitätsverläufe der verschiedenen Molekülsegmente erkennt man in Abb. 6.32 bereits den wesentlichen Unterschied des FLCP's im Vergleich zur Orientierungsbewegung der nematischen Flüssigkristalle in Abb. 6.15. Bei 20 ms und 40 ms erfolgt die Polung des elektrischen Feldes und die Intensitätsverläufe spiegeln die entsprechende „Antwort“ der Moleküle wider. Es tritt keine Relaxationsphase wie bei den Nematen auf. In Abb. 6.32 sind wiederum (siehe auch Kap. 6.2) die Absorptionsverläufe unterschiedlicher Molekülsegmente als relative Absorbanz dargestellt, um einen Eindruck über das Ausmaß der Orientierung bei den gewählten experimentellen Parametern zu gewinnen.

In den weiteren Abbildungen, werden die Ergebnisse als normierte Intensitätsverläufe dargestellt, um einen Vergleich unterschiedlicher Absorbanzen zu ermöglichen.

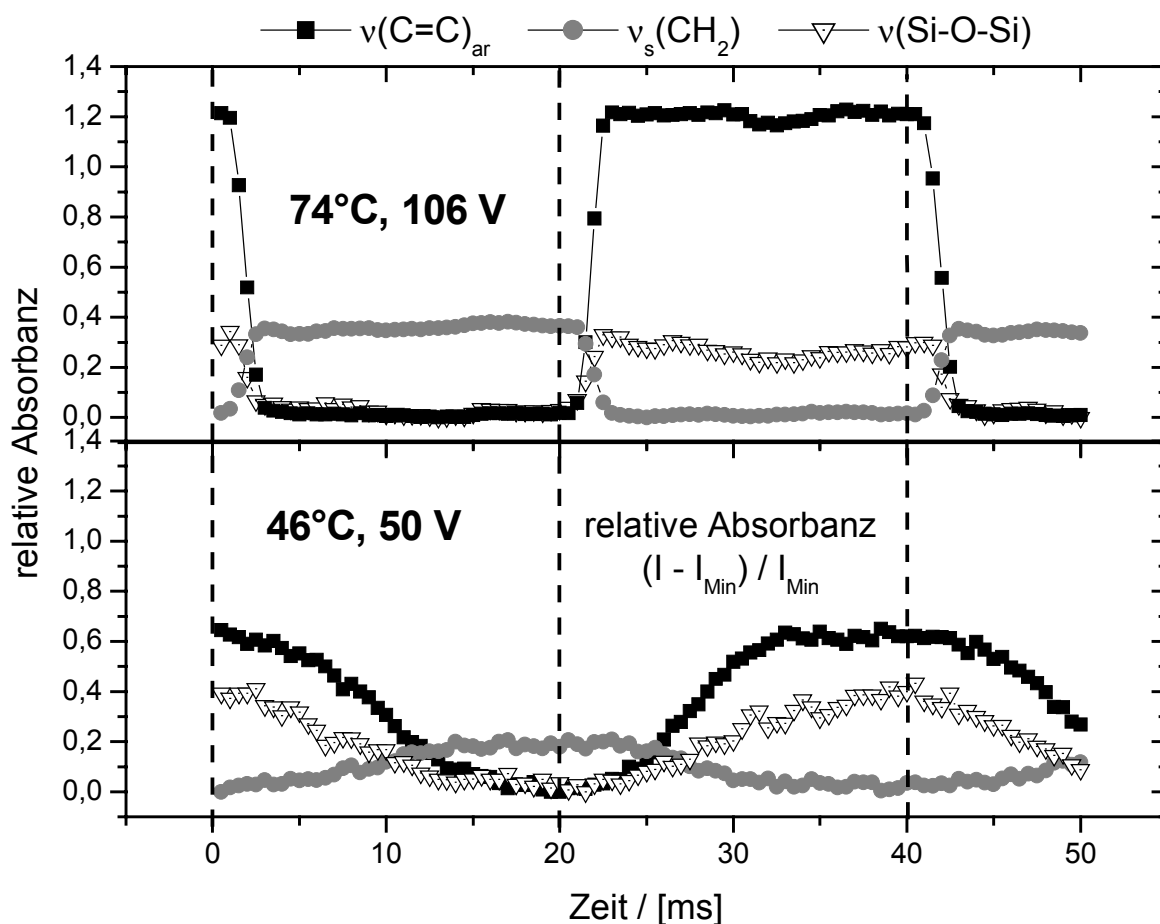


Abb. 6.32 Intensitätsverläufe repräsentativer Segmentabsorptionen bei verschiedenen Meßparametern ($^\circ\text{C}$, V) der Polung des untersuchten FLCP's.

Die Intensitätsänderungen der einzelnen Orientierungsvorgänge sind bei den Aromatenabsorptionen am größten (Abb. 6.32). Die Differenzen der anderen Segmentabsorptionen (z.B. $\nu_s(\text{CH}_2)$ und $\nu(\text{Si-O-Si})$) zwischen den verschiedenen Polungszuständen sind im Vergleich dazu sehr viel kleiner. Daher ist die Auswertung dieser Absorptionsintensitäten besonders im ATR-Modus nicht immer eindeutig und im Folgenden wird schwerpunktmäßig die $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ - Mesogenabsorption zur quantitativen Auswertung herangezogen.

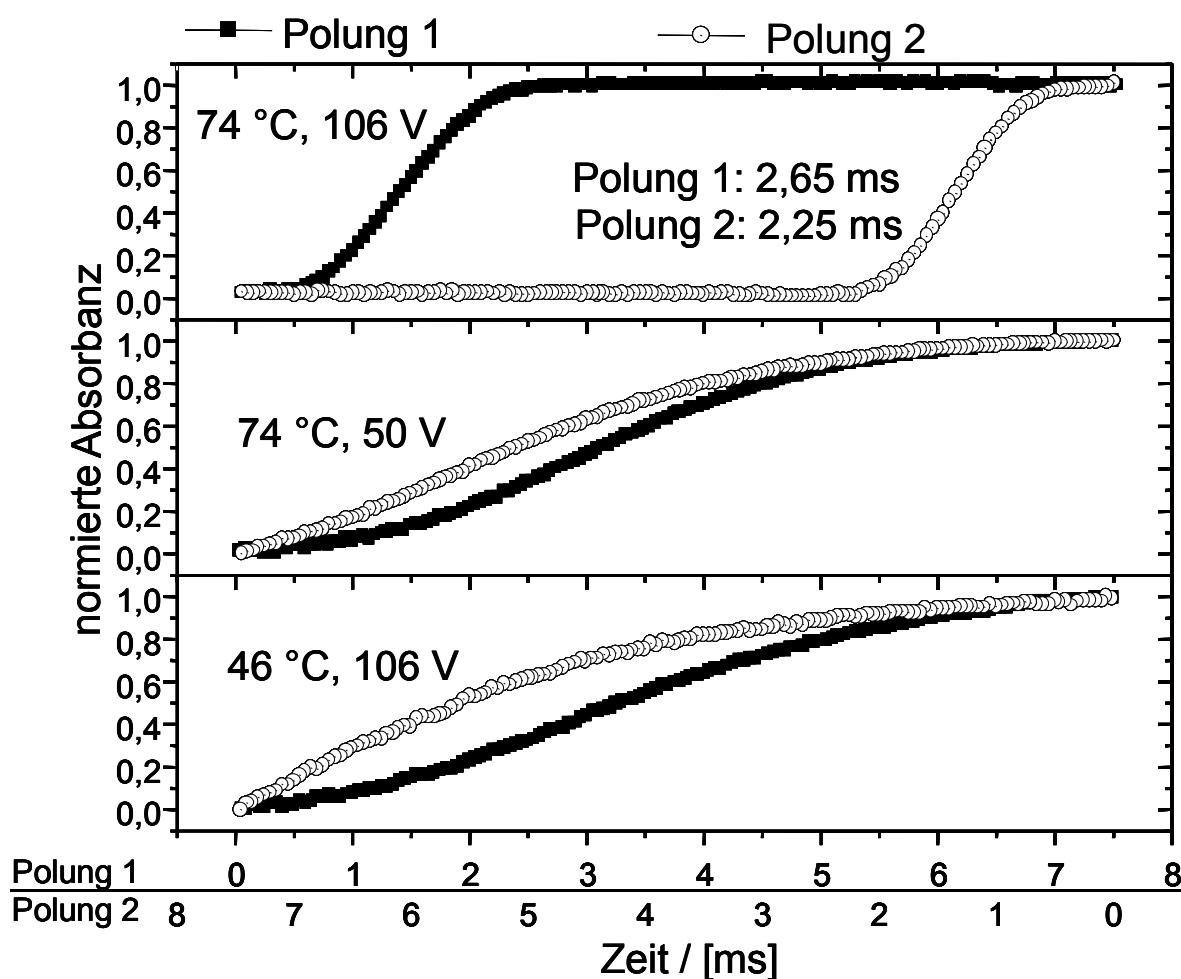


Abb. 6.33 Schaltgeschwindigkeiten des untersuchten FLCP's anhand der $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ - Absorption in den ersten 7,5 ms während eines Polungsvorganges bei 74 °C, 106 V. Polung 1 = + V nach - V; Polung 2 = - V nach + V.

Durch die Datenvorbehandlung (siehe S. 68, Kap. 5.2.2), die zur Verbesserung des S/N-Verhältnisses dient, gehen die exakten Informationen über die Schaltgeschwindigkeiten verloren. Daher ist in Abb. 6.33 einmal beispielhaft, der vollständige Intensi-

tatsverlauf von drei zeitaufgelösten Messungen während der ersten 7,5 ms jedes Polungsvorganges, also z.B. von + 50 V nach – 50 V (1. Polung) und zurück zum ersten Polungszustand von – 50 V nach + 50 V (2. Polung) dargestellt. Über die Zeitauflösung (0,05 ms) läßt sich die exakte Dauer einer Orientierung bestimmen. Für eine qualitative Auswertung der Daten ist aber die praktizierte Methode völlig ausreichend. Man erkennt in der Abb. 6.33 außerdem deutlich, wie bei der niedrigeren Temperatur (46 °C) und Spannung (± 50 V) die Reorientierungsgeschwindigkeit der Moleküle in den ersten Polungszustand, im betrachteten Zeitrahmen abweicht. Bei 74°C und ± 106 V sind die beiden Polungsgeschwindigkeiten annähernd gleich, woraus eine symmetrische Hystereseschleife resultiert. Nach einer kurzen Induktionsphase von ca. 0,5 μ s orientieren sich die Moleküle schnell, innerhalb von ca. 2,0 μ s, in den zweiten Polungszustand und auf dieselbe Art und Weise wieder zurück in den Ausgangszustand. Bei 74°C und ± 50 V, bzw. 46°C und ± 106 V dagegen, orientieren sich die Mesogene sehr viel langsamer und zeigen keine symmetrischen Hystereseverläufe. Die Reorientierung aus der zweiten Polung in den Ausgangszustand verläuft mit einer geringeren Geschwindigkeit und der s-förmige Verlauf während der 1. Polung tritt nicht mehr auf.

Nach einem vereinfachten Modell hängt die Reaktionszeit der Moleküle τ auf ein externes elektrisches Feld nach

$$\text{Gl. 6-1} \quad \tau = \frac{\gamma}{P \cdot E}$$

von der Viskosität γ , der spontanen Polarisierung P und der Feldstärke E ab [74, 121]. Bei der Viskosität und der spontanen Polarisierung der Moleküle handelt es sich um temperaturabhängige Größen, die beide bei einer Temperaturerhöhung abnehmen, wobei der Effekt auf P nicht so groß ist wie auf die Viskosität. Eine Temperaturerhöhung trägt demnach, ebenso wie eine Zunahme der Feldstärke, hauptsächlich zur Steigerung der Polungsgeschwindigkeit bei. Diese Abhängigkeiten aus Gl. 6-1 äußern sich in Abb. 6.33 bei geringerer Temperatur und Spannung in einer drastischen Verlangsamung der Polungsgeschwindigkeit. Daß in Abb. 6.33 bei den niedrigeren Temperaturen und Spannungen keine ausgeprägte Hysteresekurve entsteht, wie bei

74°C und ± 106 V liegt am sogenannten „pretransitional-Effekt“ der bei antiferroelektrischen Flüssigkristallen (AFLC) auftritt (s. Kap. 2.2.5.1). Fukuda et. al. und Kremer et. al. untersuchten u.a. den pretransitional - Effekt (Abb. 2.11) und stellten ein nicht-lineares Verhalten der Moleküle fest, das beim Übergang des AF-Zustandes in einen der beiden ferroelektrischen Polungszustände unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes auftritt [113, 122]. Demnach basiert der Bewegungsablauf in solchen Systemen auf einer schnellen und einer langsamen Komponente. Die schnelle Komponente repräsentiert den „pretransitional-Effekt“, also die Bewegung auf der Kegelmantelfläche während des Polungsvorganges, während die langsame Komponente einer Änderung entspricht, die durch den Phasenübergang AF \rightarrow F bewirkt wird und von Bewegungen der Domänen- bzw. Phasengrenzen begleitet wird [113, 114].

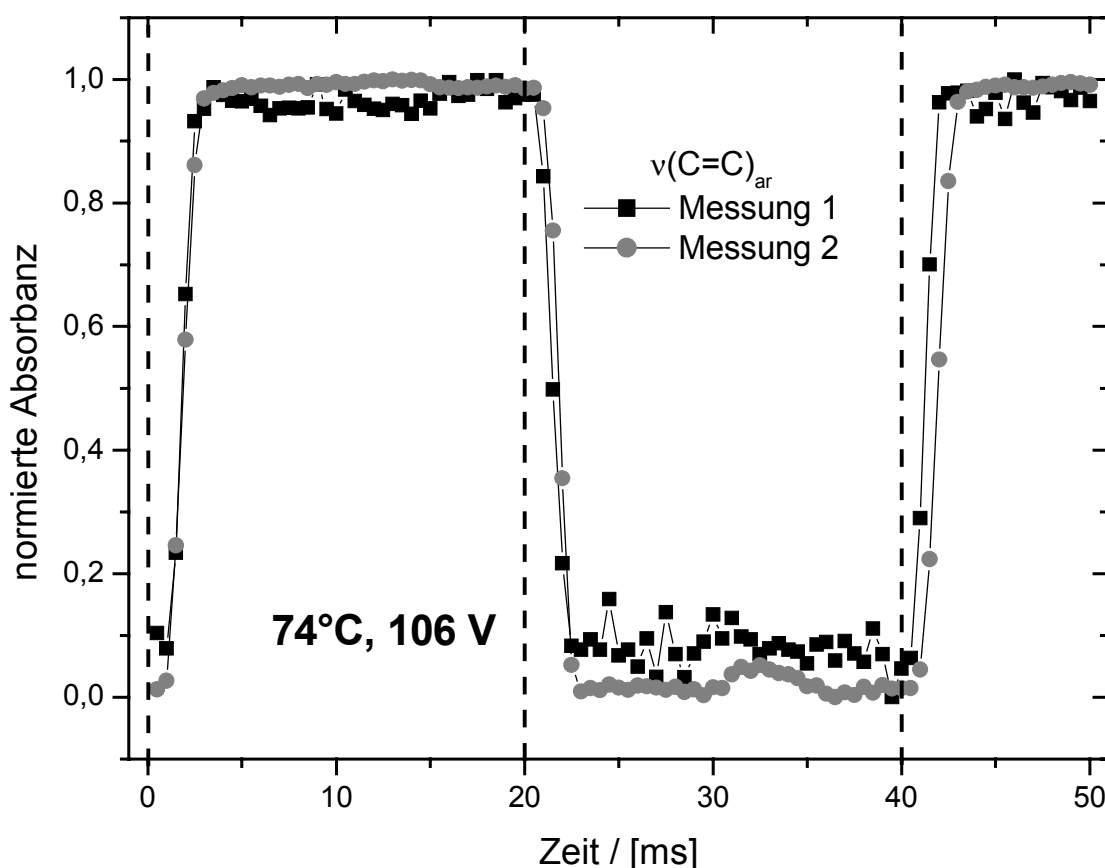


Abb. 6.34 Vergleich der Intensitätsverläufe der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ – Absorption bei Polung des FLCP's bei wiederholten zeitaufgelösten Messungen (74°C und ± 106 V)

Um einen Eindruck von der Reproduzierbarkeit zu erhalten, wurden in den beiden Graphiken (Abb. 6.34, Abb. 6.35) die Intensitätsverläufe der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ – Absorption mehrerer zeitaufgelöster Messungen dargestellt.

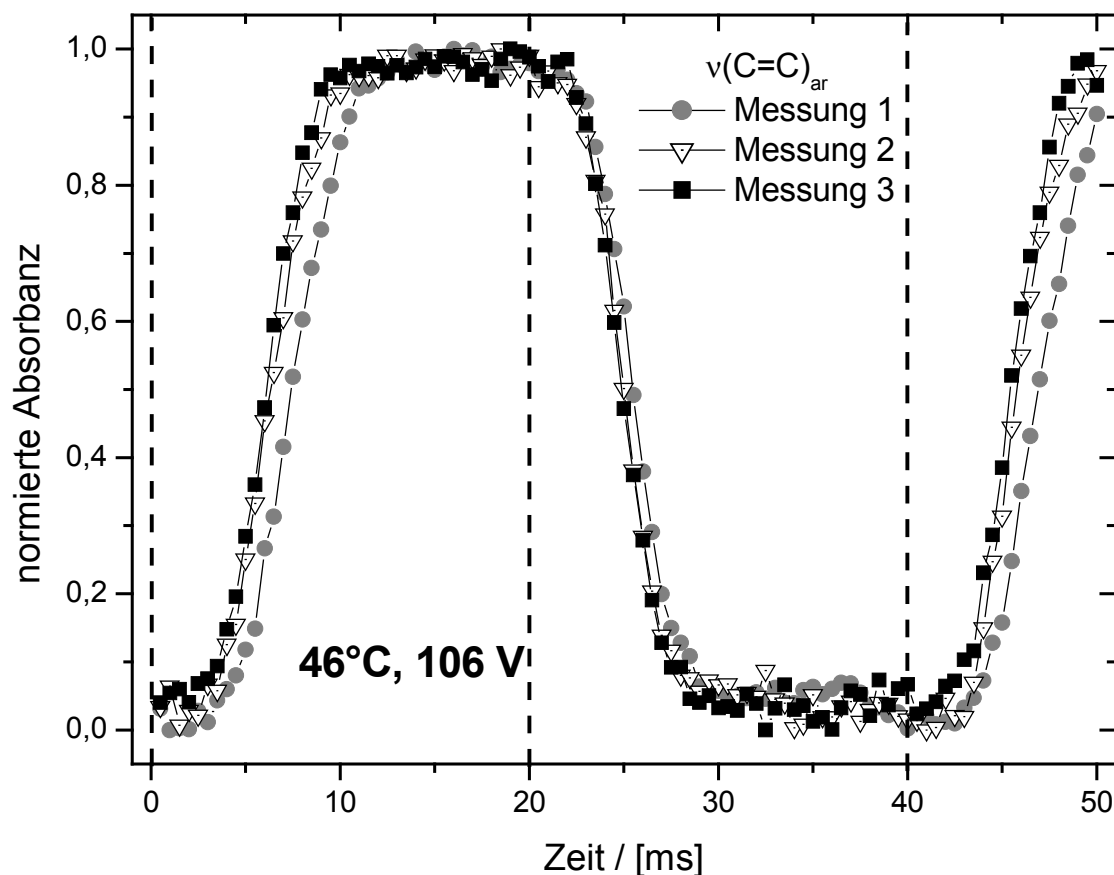


Abb. 6.35 Vergleich der Intensitätsverläufe der $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ – Absorption bei Polung des FLCP's bei unterschiedlichen zeitaufgelösten Messungen (46°C und 106 V)

Während in der Abb. 6.34 die Kurvenverläufe verschiedener Messungen sehr gut übereinstimmen, sind in der Abb. 6.35, vor allem im ersten Polungsschritt zwischen 0-20 ms, geringe Abweichungen in der Polungsgeschwindigkeit bei der Messung 1 gegenüber den Messungen 2 und 3 festzustellen. Im wesentlichen aber werden die Kurvenverläufe sehr gut reproduziert. Die geringen Abweichungen in Abb. 6.35 sind auf unterschiedliche Zellpräparationen zurückzuführen, bei denen Unterschiede hinsichtlich des Schervorganges, der eingeführten Probenmenge u.s.w. vorkommen können. Die Messungen 2 und 3 wurden mit derselben, die Messung 1 dagegen mit einer neu präparierten Zelle durchgeführt.

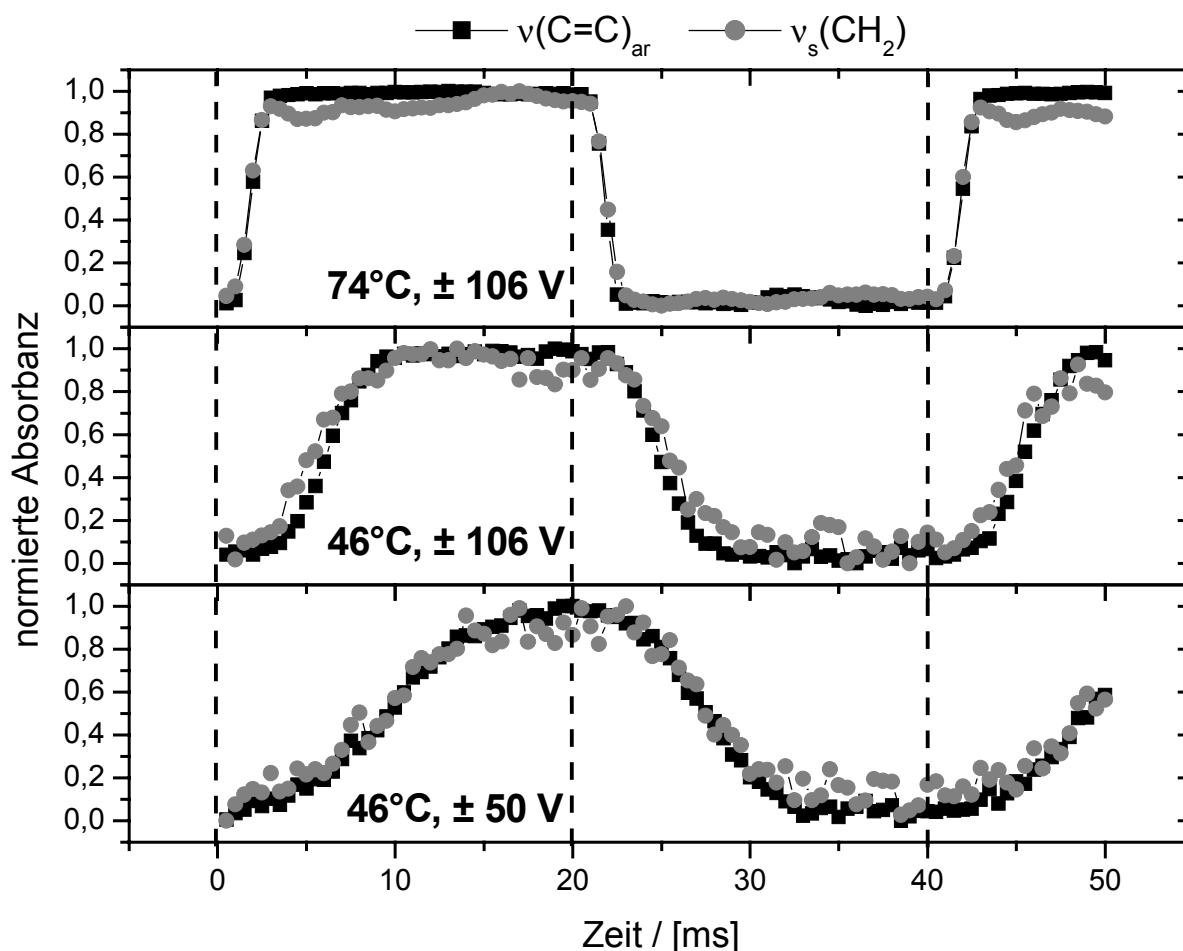


Abb. 6.36 Vergleich der Segmentmobilitäten des FLCP's bei Polung bei unterschiedlichen Temperaturen (74°C, 46°C) mit Hilfe der normierten $v(C=C)_{ar}$ und $v_s(CH_2)$ - Absorptionsintensitäten unter dem Einfluß verschieden starker Spannungen (± 50 V, ± 106 V)

Die Abb. 6.36 zeigt drei zeitaufgelöste Transmissionsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen und Spannungen. Die Darstellung erfolgt in normierter Absorbanz (Kap. 5.3.2) um einen Vergleich der einzelnen Intensitätsverläufe zu ermöglichen. Bei 74°C und ± 106 V ist ein schneller Anstieg innerhalb der ersten 3-5 ms festzustellen, der für die aromatischen und aliphatischen Segmente einen gleichen Verlauf zeigt. Bei den Messungen bei niedrigerer Temperatur und Spannung tritt eine deutliche Verzögerung in der Ansprechzeit auf, die auf die erhöhte Viskosität bzw. die geringere Spannung zurückzuführen ist (s. Gl. 6-1). Bei allen drei Messungen ist aber kein Unterschied in der Dynamik der verschiedenen Molekülsegmente zu verzeichnen, d.h. daß das Mesogen und die aliphatische Kette weitestgehend synchron reagieren. Die unterschiedlichen Polungsgeschwindigkeiten, vor allem bei der Mes-

sung bei 46°C und ± 50 V, bei der die Reorientierung bei der zweiten Polung (21-40 ms) signifikant schneller verläuft, ist auf die erwähnten „pretransitional-Effekte“ zurückzuführen.

6.3.2.2 ATR-Modus

Der analog zu den Transmissionsmessungen angestellte Vergleich der Intensitätsverläufe ist im ATR-Modus schwieriger zu vollführen, da das S/N-Verhältnis methodenbedingt nicht sehr gut ist. Dies führt vor allem für Absorptionen in hohen Wellenzahlbereichen ($\nu_s(\text{CH}_2)$), zu verrauschten Spektrenverläufen. Deshalb wurden die Intensitätswerte der $\nu_s(\text{CH}_2)$ - Absorption, einer Glättungsfunktion unterzogen, um den Verlauf der Intensitäten einigermaßen verfolgen zu können (Abb. 6.37).

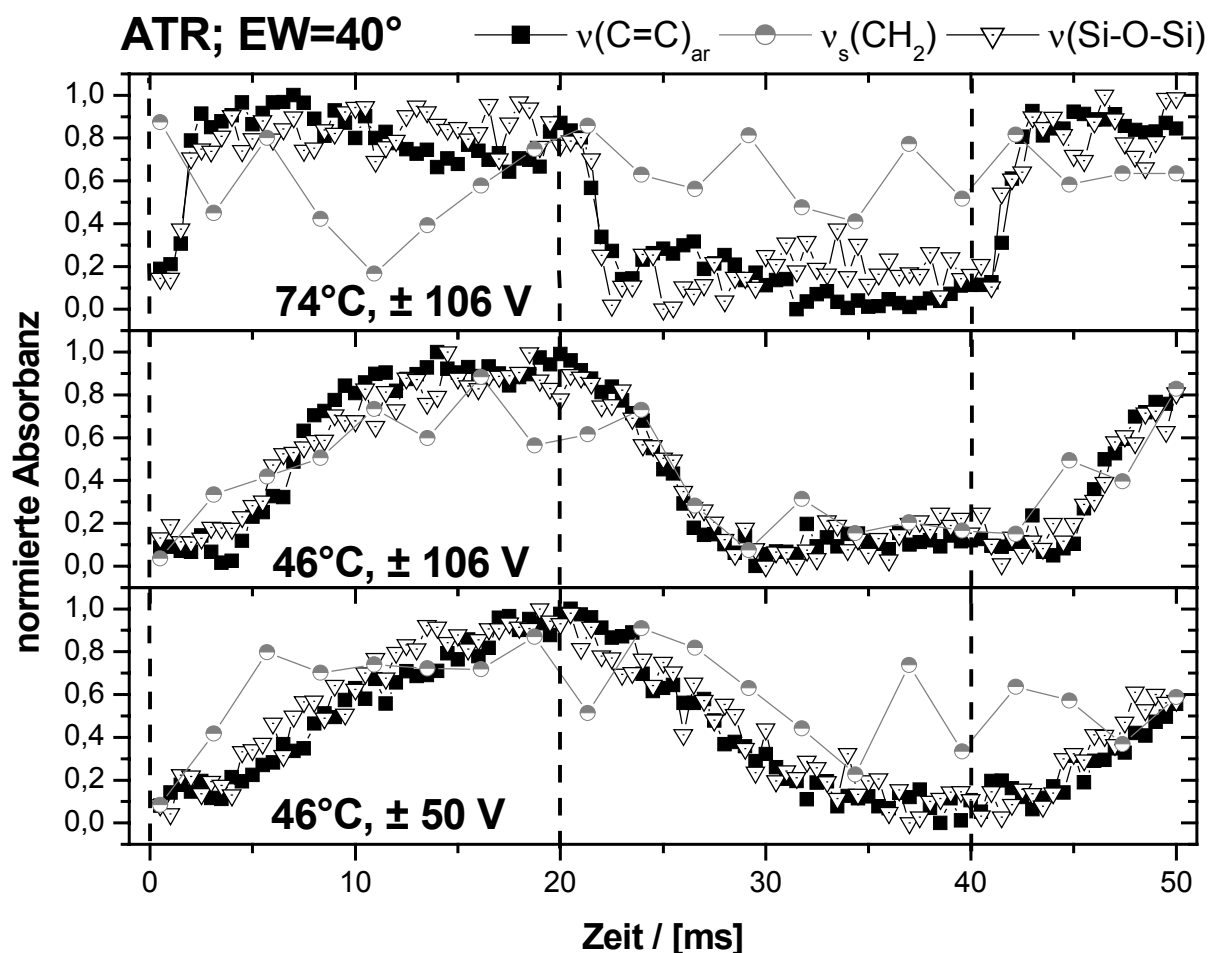


Abb. 6.37 Segmentbewegungen der elektrodennahen Moleküle (EW=40°) des FLCF's bei Polung bei unterschiedlichen Temperaturen (74°C und 46°C) und Spannungen (± 50 V und ± 106 V)

Die Bewegung des Spacers bei 74°C läßt keine sicheren Rückschlüsse zu. Bei 46°C und ± 106 Volt bzw. ± 50 Volt, läßt sich ein Verlauf erkennen, der dem des Mesogens bzw. der Hauptkette ähnelt.

Die Orientierungsbewegungen der Mesogene und der Hauptkette gleichen den Ergebnissen, die bei den Transmissionsmessungen (Abb. 6.36) unter denselben experimentellen Bedingungen bestimmt wurden. Interessanterweise läßt sich auch kein asynchrones Verhalten der Polymerhauptkette gegenüber dem Mesogen erkennen.

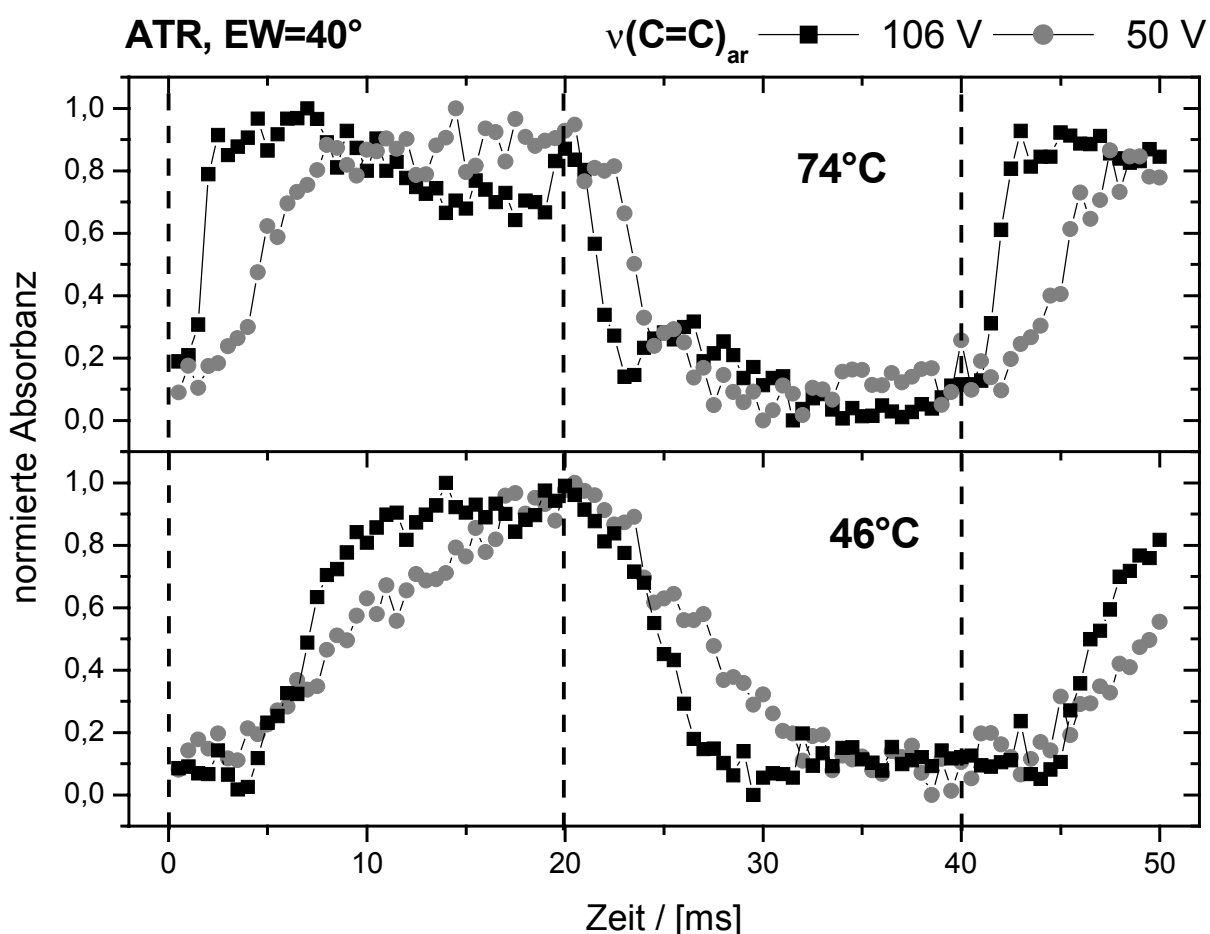


Abb. 6.38 Mobilität des Mesogens an der Elektrodenoberfläche (EW=40°; $dp=0,48 \mu m$) bei der Polung des FLCP's unter verschiedenen experimentellen Bedingungen (74°C und 46°C sowie ± 50 V und ± 106 V)

In Abb. 6.38 sind die unterschiedlichen Kurvenverläufe der Reorientierung der elektrodennahen Moleküle, repräsentiert durch die normierte Absorbanz der $v(C=C)_{ar}$ - Absorption, bei jeweils zwei Temperaturen und zwei Feldstärken abgebildet. Auch nahe der Oberfläche ($0,48 \mu m$) werden die Orientierungsbewegungen in ähnlicher

Weise wie im Inneren der Zelle durch Temperatur- und Spannungseinflüsse gelenkt (s. Gl. 6-1). Bei hoher Temperatur und Spannung erfolgt eine schnelle Orientierung der Mesogene, die bei beiden Polungen mit der gleichen Geschwindigkeit ablaufen. Eine Verringerung der Spannung oder Temperatur führt zur deutlichen Verlangsamung der Orientierungsgeschwindigkeit. Die Reorientierung verläuft außerdem bei der ersten Polung in den ersten 10 ms deutlich langsamer als bei der zweiten Polung (20-30 ms). Man bemerkt bei diesen Bedingungen (Abb. 6.38 unten) zu Beginn der Polungsphase (0-5 ms) eine Verzögerung im Ansprechen auf das elektrische Feld, was zwischen 20-25 ms nicht der Fall ist.

Die geringeren Polungsgeschwindigkeiten werden durch ungünstigere Bedingungen hervorgerufen (kleinere Spannung, geringere Temperatur – höhere Viskosität). Signifikante Unterschiede in der Orientierung zwischen den Molekülsegmenten (Mesogen, Spacer, Hauptkette) konnten bei ATR und Transmissionsmessungen anhand des graphischen Vergleiches nicht festgestellt werden.

Interessant ist wiederum das Abweichen der bei 74°C und ± 106 V beobachteten Polungssymmetrie bei niedrigeren Temperaturen und Spannungen. Vor allem bei 46°C ist eine Verzögerung im Ansprechverhalten der Moleküle festzustellen. Hierbei scheint die Orientierungsbewegung ab einem bestimmten Zeitpunkt bei der hohen Spannung (± 106 V) schnell, bei ± 50 V langsam und kontinuierlich zu verlaufen. In beiden Fällen (46°C, ± 106 V und ± 50 V) verläuft die Umpolung in den ersten Zustand (20-40 ms) schneller, was wieder auf die Orientierung in die stabilere Position zurückzuführen ist, die auf den polymeren Eigenschaften der Probe (Kap. 6.3.2.1) bzw. den damit verbundenen „pretransitional-Effekten“ beruht (Kap. 6.3.2.1).

6.3.2.3 Vergleich zwischen ATR- und Transmissionsmessungen

Der Vergleich des Orientierungsverhaltens des FLCF's bei Transmissions- und ATR-Messungen (Abb. 6.39 und Abb. 6.40) zeigt, anders als bei den Nematen, keine deutlichen Unterschiede. Die Schwankungen im ATR-Kurvenverlauf bei 74°C sind als Ausreißer anzusehen und bleiben unbeachtet. Die Orientierungsgeschwindigkeit bei der betrachteten Messung kann dennoch zum qualitativen Vergleich herangezogen werden. Der höhere Absorbanzwert zu Beginn der Messung wird durch die Normierung hervorgerufen. Wichtig hierbei ist, daß es bei 74°C und ± 106 Volt keine sig-

nifikanten Unterschiede in den Polungsgeschwindigkeiten der Moleküle im Transmissions- und ATR-Modus gibt.

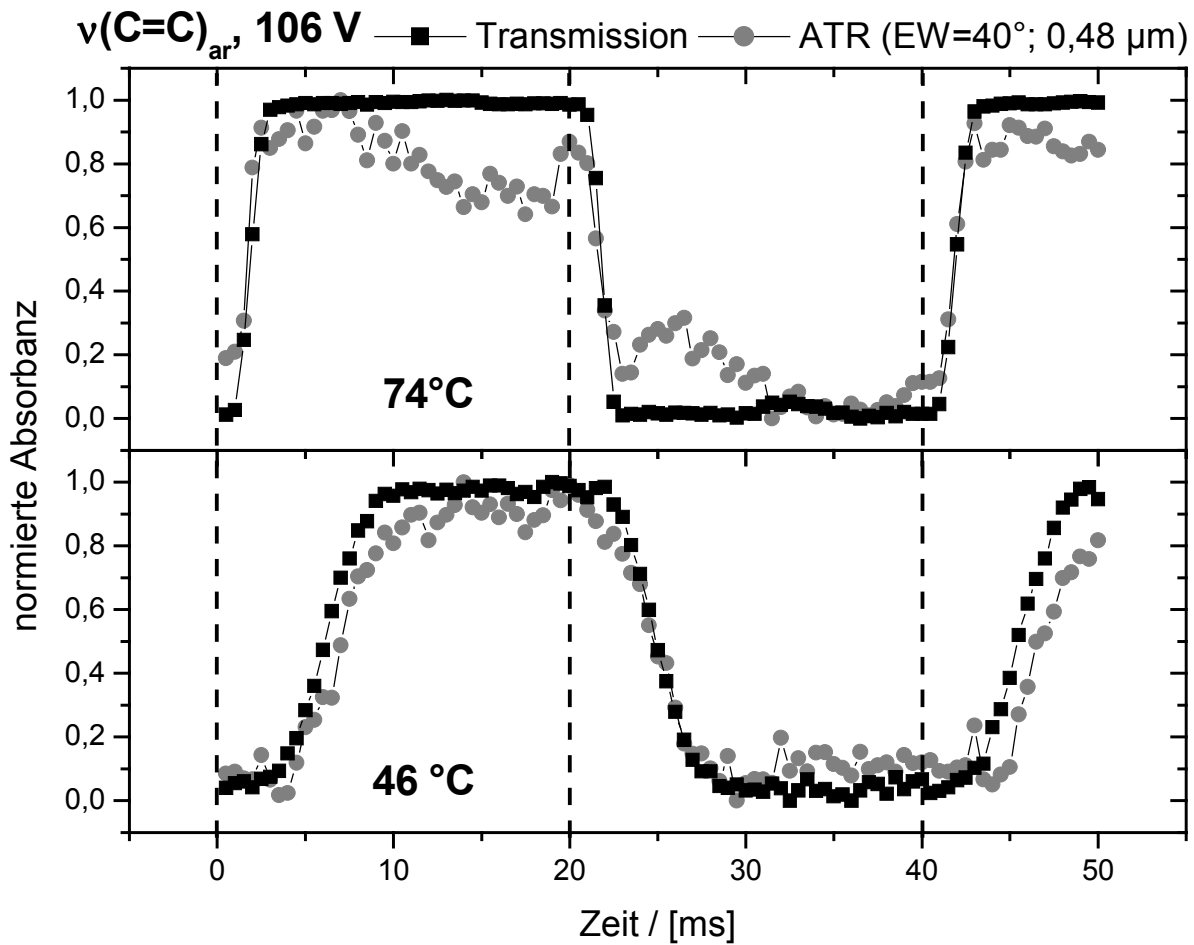


Abb. 6.39 Vergleich des Orientierungsverhaltens der Mesogene bei Polung des FLCP's im Transmissions-/ ATR-Modus (EW=40°; $d_p=0,48 \mu\text{m}$) bei 106 Volt und 74 °C bzw. 46 °C.

Bei 46°C dagegen zeigen sich kleine Unterschiede in den Kurvenverläufen der 1. und 3. Polung. Danach bewegen sich die oberflächennahen Moleküle etwas langsamer als die im Zellinneren.

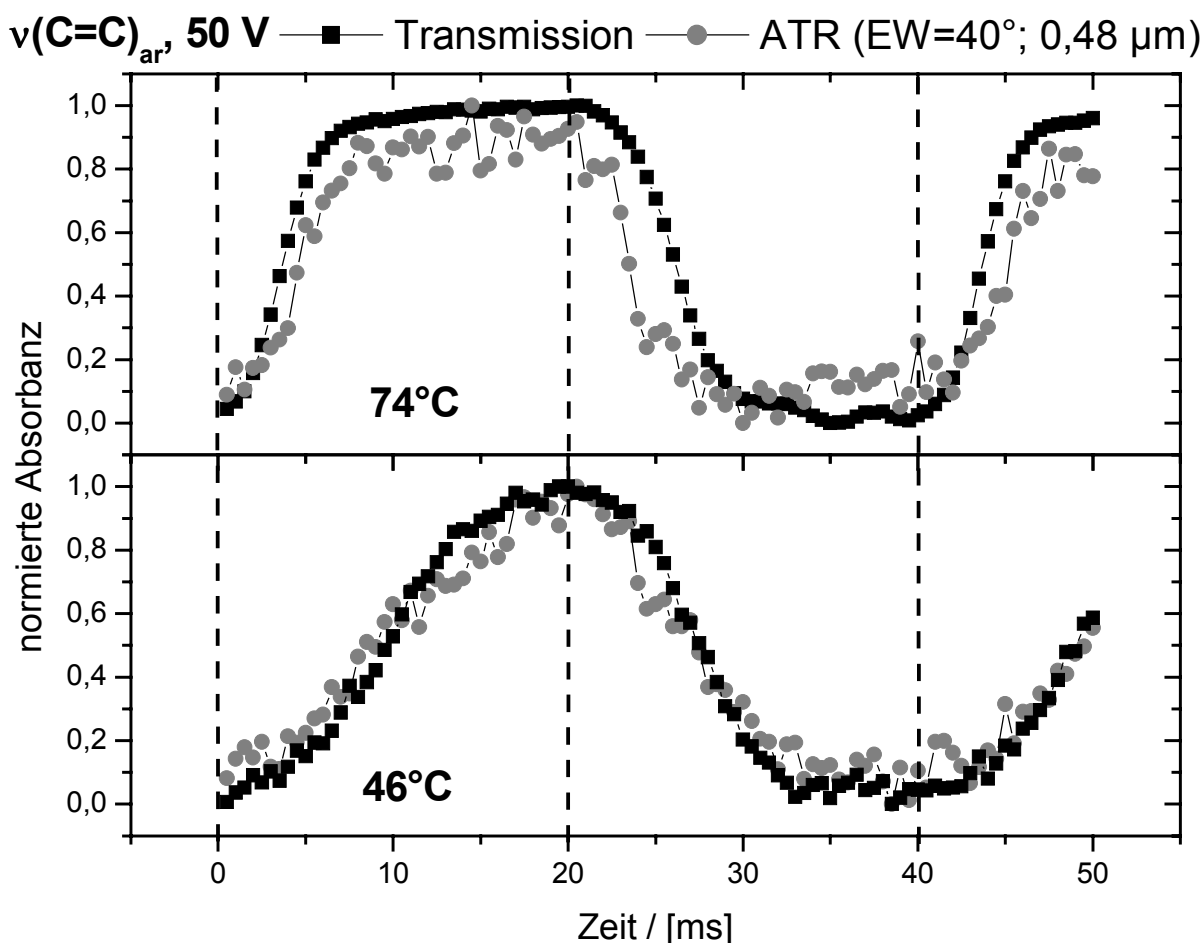


Abb. 6.40 Orientierungsverhalten der Mesogene während der Polung des FLCP's bei 74°C und 46°C im Transmissions- bzw. ATR-Modus (EW=40°, $d_p=0,48 \mu\text{m}$) bei 50 Volt.

Auch bei der niedrigeren Spannung werden Unterschiede in den Polungsgeschwindigkeiten, vor allem bei 74°C in Abb. 6.40 sichtbar. Hier kommt es sogar zu dem Effekt, daß im ersten Polungsschritt die Bulk-Moleküle und im zweiten Polungsschritt die elektrodennahen Moleküle schneller orientieren

Überraschenderweise sind Unterschiede in den Orientierungsgeschwindigkeiten bei den vermeintlich „schlechtesten“ Schaltbedingungen (46 °C, $\pm 50 \text{ V}$) nicht erkennbar. Hier scheinen die experimentellen Parameter einen nivellierenden Effekt auszuüben.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen anhand der Polardiagramme, daß die Moleküle in definierten Polungszuständen auftreten. Darüberhinaus gibt es im stromlosen Zustand einen weiteren Zustand der einer smektischen A-Orientierung ähnelt und einer Helixformation des FLCP's zuzuordnen ist.

6.3.2.4 Zusammenfassung

In zeitaufgelösten Messungen wurden die Einflüsse von Temperatur und Spannung auf die Schaltgeschwindigkeiten der Moleküle im Zelleninneren (Transmission) und an der Elektrodenoberfläche (ATR) untersucht. Die Ergebnisse zeigten, daß niedrige Temperaturen und Spannungen zu langsameren Orientierungsbewegungen der Moleküle führen, die sich qualitativ bei beiden Molekülspezies (elektrodennahe- bzw. Bulk-Moleküle) gleichermaßen auswirken. Der Vergleich der ATR- und Transmissionsergebnisse ergab, daß bei niedrigeren Temperaturen und hohen Spannungen sowie vice versa Unterschiede im Orientierungsverhalten der elektrodennahen und der Bulk-Moleküle auftreten, wobei diese Effekte nicht so ausgeprägt wie bei den nematischen Flüssigkristallen sind, was auf geringe Oberflächenattraktionskräfte zurückzuführen ist. Bei den schlechtesten Bedingungen (niedrige Temperatur und Spannung) scheint ein nivellierender Effekt einzutreten, der dazu führt, daß die Moleküle gleiche Orientierungsgeschwindigkeiten haben. Die Effekte der unterschiedlichen Schaltgeschwindigkeiten bei zwei Polungen einer Messung (Abb. 6.40) deuten auf eine Nichtäquivalenz der beiden Polungszustände. Eine Ursache hierfür ist der sogenannte „pretransitional-Effekt“, der bei der Entwindung der Helixstruktur auftritt. Diese Unterschiede lassen sich schwer erkennen, wenn die Polungsbedingungen entsprechend gut, d.h. wenn die Temperatur hoch und damit die Viskosität geringer ist bzw. wenn die Spannung hoch genug ist.

6.3.3 2D – Korrelation

Die aus den zeitaufgelösten Messungen des ferroelektrischen LC-Polymers erhaltenen Spektren wurden mittels einer 2D-Korrelationsanalyse /47/ ausgewertet. Die Interpretation der erhaltenen Korrelationsplots erfolgte im wesentlichen in Anlehnung an die von M. Czarnecki publizierte Arbeit /52/.

Nachfolgend sind die Ergebnisse eines Polungsvorganges des ferroelektrischen LC-Polymers bei 46°C und ± 50 Volt aufgeführt. Die Korrelationsanalyse wurde mit den Daten (Absorptionsintensitäten, Wellenzahlen) durchgeführt, die jeweils aus einem separaten Polungsvorgang resultierten. Der erste Polungsvorgang entsprach einem Zeitraum von 0 - 20 ms, die zweite Polung, bei dem die Moleküle in den Ursprungszustand reorientieren, dauerte von 20 – 40 ms (s. Kap. 5.2.2). Die grau gefärbten Signale der nachfolgenden Abbildungen kennzeichnen positive Korrelationen und schwarze entsprechend negative Korrelationspeaks.

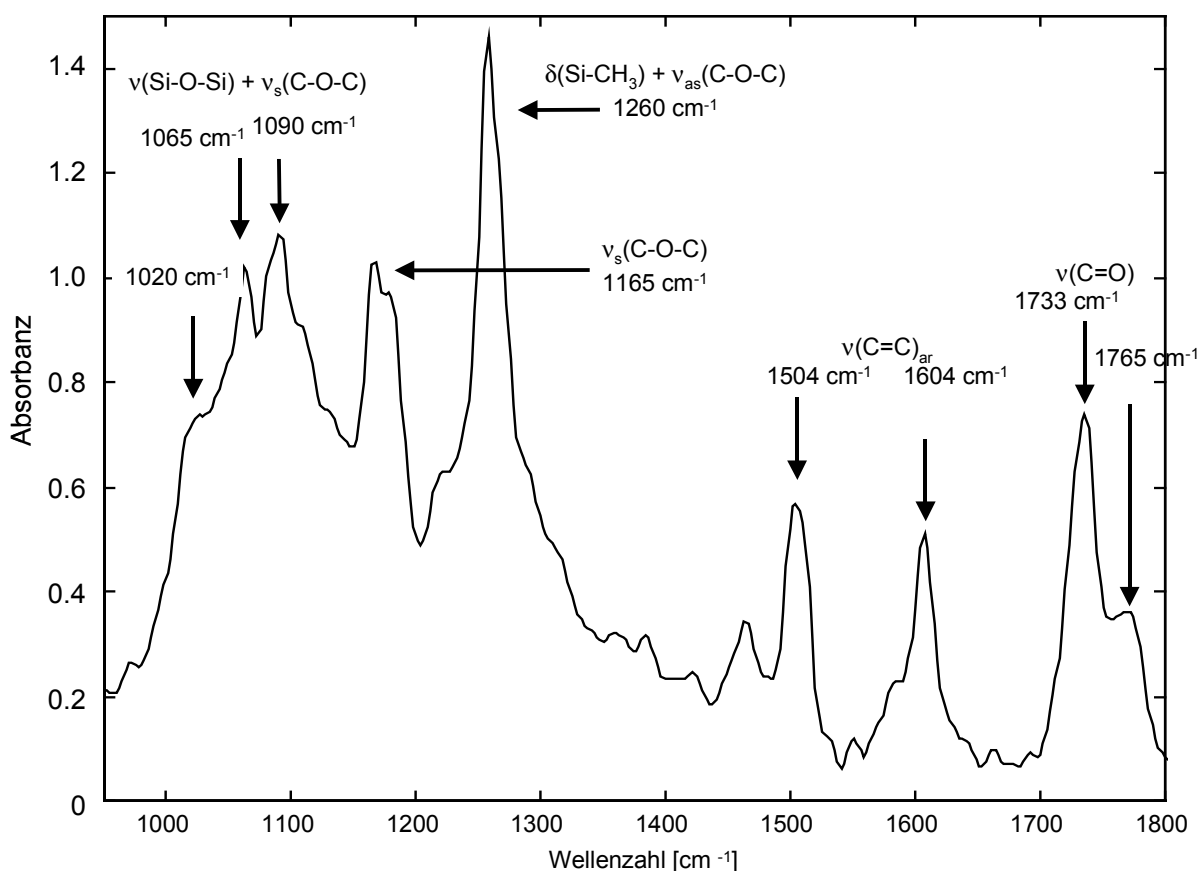


Abb. 6.41 Ausschnitt des Mittelwertspektrums von FLCP (± 50 V, 46 °C, 0-40 ms) mit Bandenzuordnung (vgl. Abb. 5.11)

In der Abb. 6.41 ist ein Ausschnitt des Mittelwertspektrums des FLCP's mit einer Bandenzuordnung abgebildet, die einen Bezug zu den nachfolgenden Korrelationsplots geben und die Interpretation besser nachvollziehbar machen soll.

Der Vergleich des Mittelwertspektrums mit den Powerspektren in Abb. 6.42 und Abb. 6.43 der beiden Polungsphasen (0-20 ms und 20-40 ms) zeigt ausgeprägte Intensitätsänderungen im Bereich 1170 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} - 1280 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} .

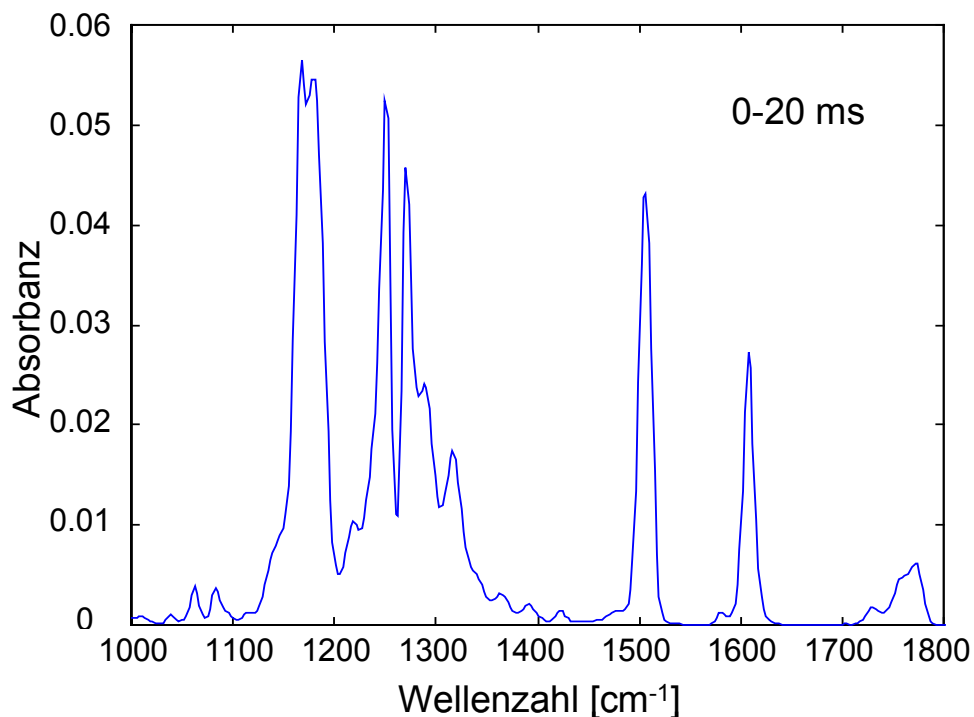


Abb. 6.42 Powerspektrum von FLCP ($\pm 50\text{ V}$, 46 °C , 0-20 ms)

Diese Absorptionsänderungen lassen sich überwiegend, mit Ausnahme der $\delta(\text{Si-CH}_3)$ – Absorption bei ca. 1250 cm^{-1} , auf die Bewegung des Mesogens zurückführen. Anhand der Powerspektren erkennt man außerdem eine Aufspaltung der Absorbanz bei 1260 cm^{-1} (Abb. 6.41), die von den überlagerten $\delta(\text{Si-CH}_3)$ - und $\nu(\text{C-O-C})$ -Absorptionen stammt. Diese Aufspaltung ist auch in der 2. Ableitung des Spektrums von Abb. 6.41 erkennbar (Abb. 6.47).

Der Vergleich der beiden Polungszeiträume ergibt anhand der dargestellten Powerspektren der Abb. 6.42 und Abb. 6.43 keine ausgeprägten Unterschiede. Dies erscheint auch sinnvoll, da die beiden Polungszustände bei einem ferroelektrischen

Flüssigkristall energetisch gleichwertig sind /78/ und somit auch die Bewegung der Moleküle in diese Zustände bzw. den damit verbundenen Intensitätsänderungen insgesamt nicht stark differieren sollten.

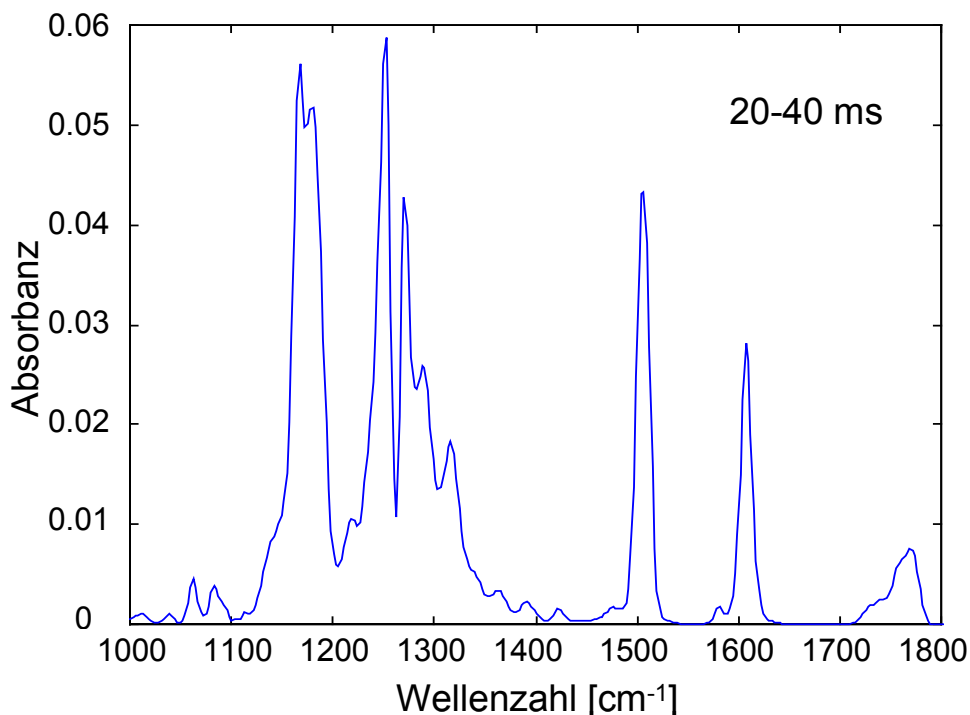


Abb. 6.43 Powerspektrum von FLCP (± 50 V, 46°C , 20-40 ms)

Der Wellenzahlbereich der aliphatischen Kette bei ca. 2800 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} wurde aufgrund der geringen Intensitätsänderungen und den damit verbunden Schwierigkeiten bei der Erstellung der 2D-Korrelationsplots nicht ausgewertet.

6.3.3.1 Polungszeitraum 0-20 ms

In der Abb. 6.44 ist der Synchronplot der Korrelationsanalyse des FLCP bei ± 50 V und 46°C dargestellt. Die negativen Signale im Bereich der Carbonylschwingung (1763 cm^{-1}) indizieren eine gegensinnige Bewegung während des Polungsprozesses, d.h. die korrelierten Absorptionsintensitäten nehmen jeweils im betrachteten Zeitraum ab bzw. zu, was nachzuvollziehen ist, da das ÜM der entsprechenden Funktionalitäten des Mesogens ($\nu(\text{C-O-C})$, $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$) und der Polymerhauptkette ($\nu(\text{Si-O-Si})$, $\delta(\text{Si-CH}_3)$) senkrecht zu dem ÜM der Carbonylfunktion liegt.

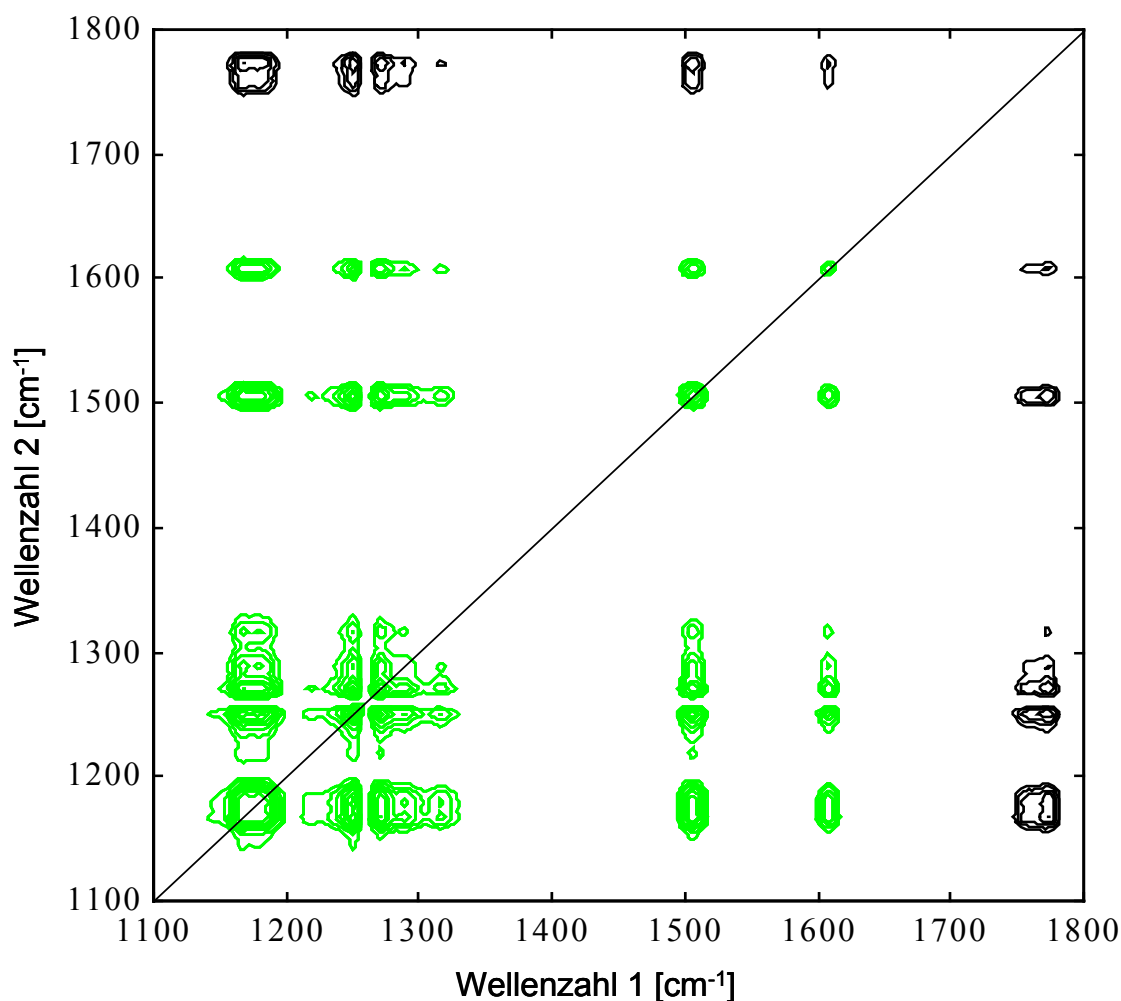


Abb. 6.44 Synchronplot der Korrelationsanalyse aus zeitaufgelösten Transmissionsmessungen von FLCP bei ± 50 V und 46 °C während der ersten 0-20 ms eines Polungsvorganges. grau (+), schwarz (-)

Aus demselben Grund erhält man positive Korrelationen zwischen den Intensitäten der erwähnten Mesogen – und Polymerkettenfunktionalitäten, da deren ÜM parallel zueinander stehen.

Die Tatsache, daß lediglich die höherfrequente der beiden Carbonylfunktionen (1733 cm^{-1} , 1763 cm^{-1}) Korrelationen mit den genannten Gruppen zeigt, weist auf eine größere Beweglichkeit dieses Molekülteiles hin. Bei diesem Segment handelt es sich um die Esterfunktionalität, die in der Abb. 6.45 am Mesogenende (mit 1 gekennzeichnet) liegt. Diese größere Flexibilität wird außerdem anhand der Powerspektren in Abb. 6.42 und Abb. 6.43 belegt, in denen die größeren Intensitätsänderungen im Bereich von 1760 cm^{-1} zu erkennen sind.

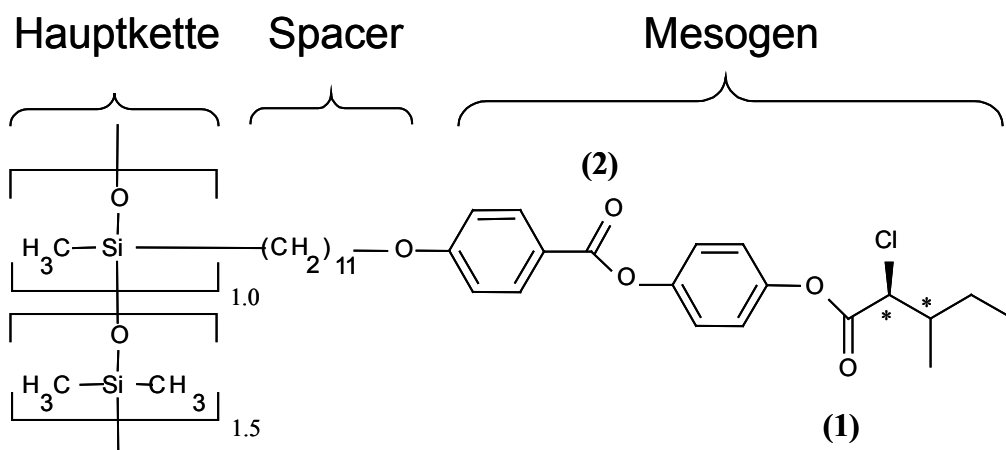


Abb. 6.45 Molekülstruktur des FLCP's

In der Abb. 6.46 ist der Wellenzahlbereich zwischen 1100 cm^{-1} - 1350 cm^{-1} des Synchronplots der Abb. 6.44 dargestellt. Im Bereich bei 1250 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} sind Strukturen zu erkennen, die nach Czarnecki /52/ bei zwei sich stark überlappenden Absorptionsbanden entstehen.

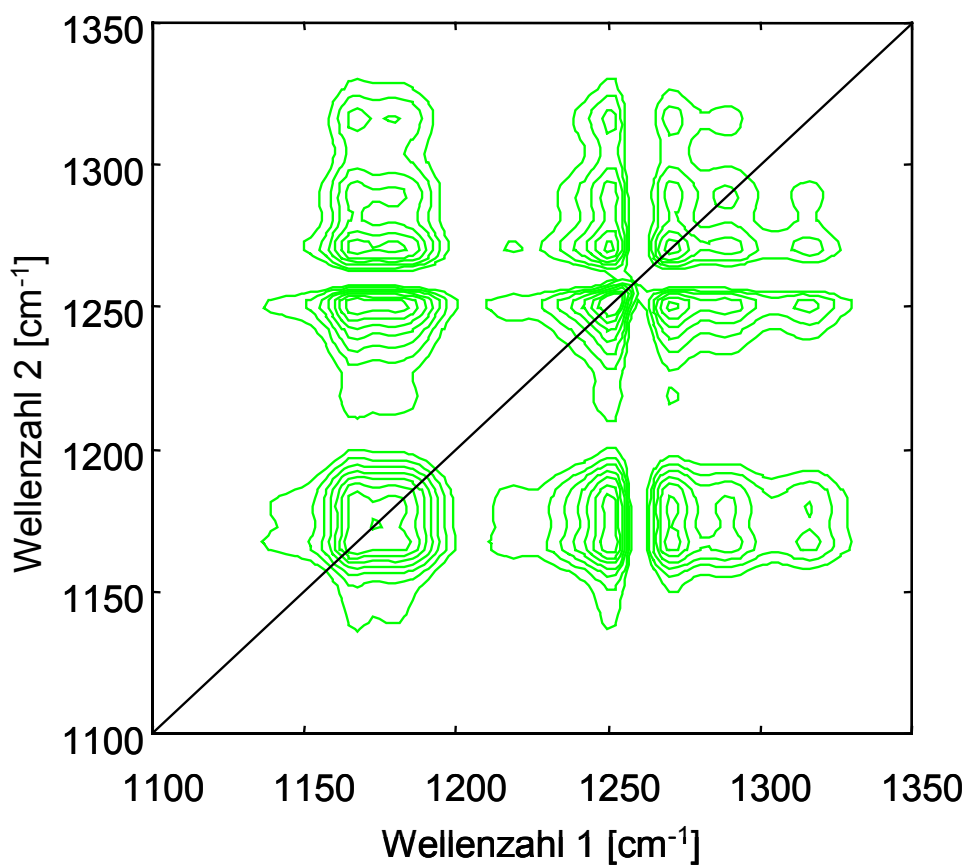


Abb. 6.46 Synchronplot FLCP bei $\pm 50\text{ V}$ und 46 °C (0-20 ms)

Deutlich sind die Korrelationspeaks der jeweiligen Segmente getrennt erkennbar, so daß eine Zuordnung der überlagerten Absorptionen bei ca. 1250 cm^{-1} und 1280 cm^{-1} erfolgen konnte. Demnach handelt es sich bei 1250 cm^{-1} um die $\delta(\text{Si-CH}_3)$ – Absorption der Hauptkette, während die Absorption bei 1280 cm^{-1} der $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ – Absorption zuzuordnen ist.

Eine andere Möglichkeit der Auflösung überlagerter Absorptionsbanden bietet die 2. Ableitung von Spektren.

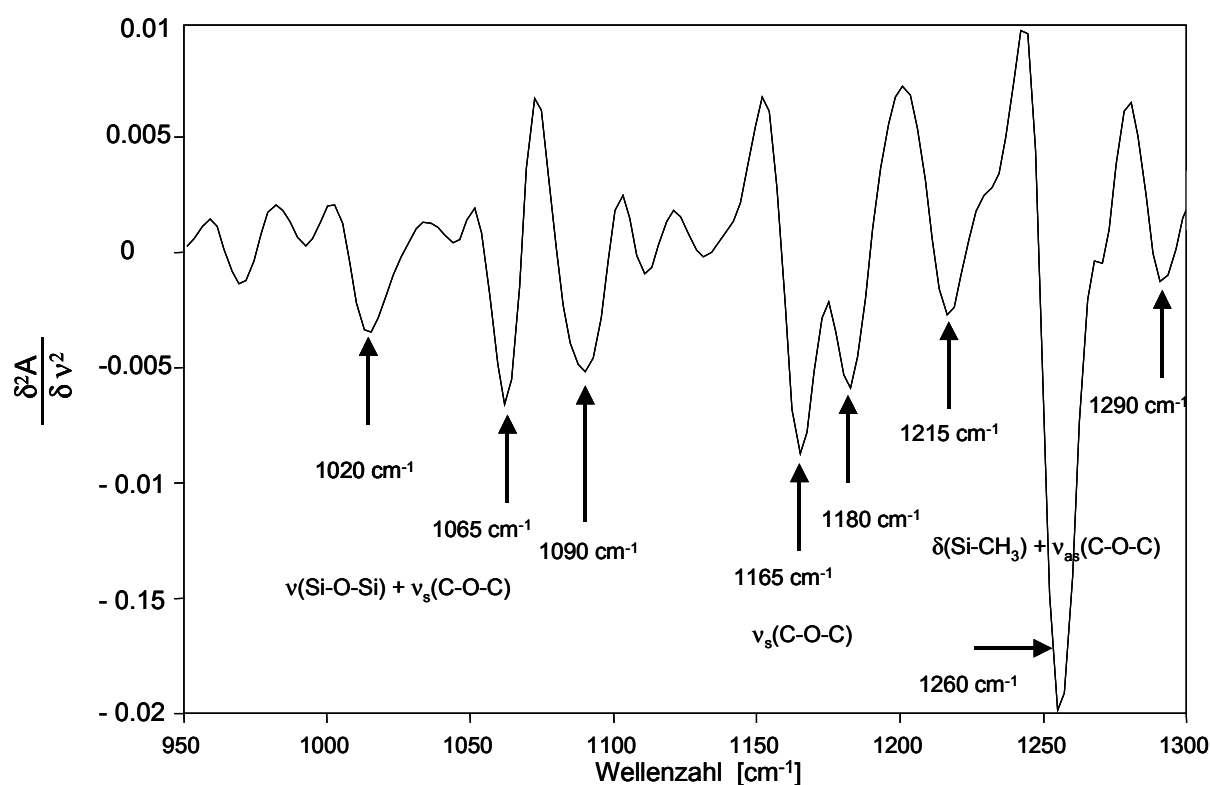


Abb. 6.47 2.Ableitung des Spektrums der Abb. 6.41 nach Savitzky-Golay

In der Abb. 6.47 ist die 2. Ableitung (Savitzky-Golay) des Spektrenausschnitts der Abb. 6.41 dargestellt. Die Minima der 2. Ableitung entsprechen den Bandenmaxima des Originalspektrums, wobei betont werden muß, daß geringe Unterschiede bezüglich der Bandenlagen dieser Extremstellen im Vergleich zum Spektrum in Abb. 6.41 vorhanden sind. Diese Abweichungen entstehen bei der Berechnung der 2. Ableitung aus dem Originalspektrum (z.B. „Norris“ oder „Savitzky-Golay“-Verfahren). Man erkennt ebenfalls anhand dieser 2. Ableitung in Abb. 6.47 die Aufspaltung der Absorptionsbande die in Abb. 6.41 im Bereich von $1240 - 1300\text{ cm}^{-1}$ erscheint. Eine weitere

Aufspaltung einer Absorptionsbande ist bei 1165 cm^{-1} und 1180 cm^{-1} zu sehen. Hierbei handelt es sich um die überlagerten Absorptionen verschiedener C-O-C – Funktionalitäten (s. Abb. 6.45).

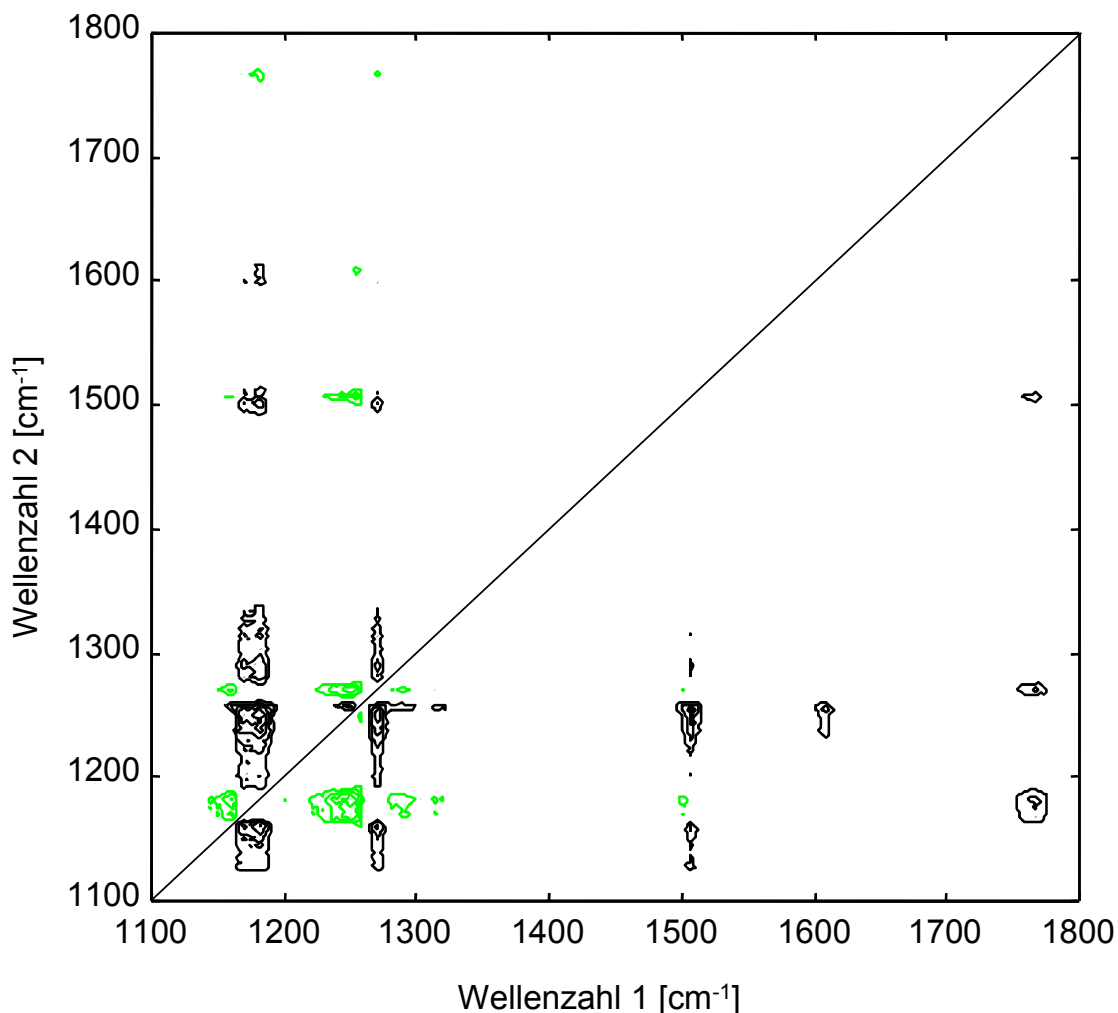


Abb. 6.48 Asynchronplot der Korrelationsanalyse aus Meßdaten einer zeitaufgelösten Transmissionsmessung von FLCP bei ± 50 Volt, $46\text{ }^{\circ}\text{C}$ während den ersten 0-20 ms eines Polungsvorganges. grau (+), schwarz (-)

Im Asynchronplot der Abb. 6.48 sind sowohl negative als auch positive Korrelationssignale zwischen 1280 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$) und 1260 cm^{-1} ($\delta(\text{Si-CH}_3)$), 1165 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C})$), 1500 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} (beide $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$) und 1765 cm^{-1} ($\nu(\text{C=O})$) vorhanden. Die Korrelationssignale weisen auf eine Asynchronizität der Molekülbewegung während eines Polungsvorganges.

Synchron – und Asynchronspektren liefern einander komplementäre Informationen, d.h. daß die Existenz eines synchronen Signals eine perfekte, gleichsinnige Bewegung der entsprechenden Segmente belegt, wenn im entsprechenden Bereich ein asynchroner Peak fehlt (und vice versa) /53/. Da in allen aufgeführten Wellenzahlenbereichen im entsprechenden Synchronplot des genannten Polungszeitraumes (Abb. 6.44) synchrone Signale vorhanden sind, kann man nur von einer geringen Asynchronizität ausgehen. Wenn man zudem die entsprechenden Korrelationsfunktionen (Abb. 6.49 und Abb. 6.50) und die Höhen der Korrelationspeaks vergleicht, sollte man diesen Effekt nicht überinterpretieren.

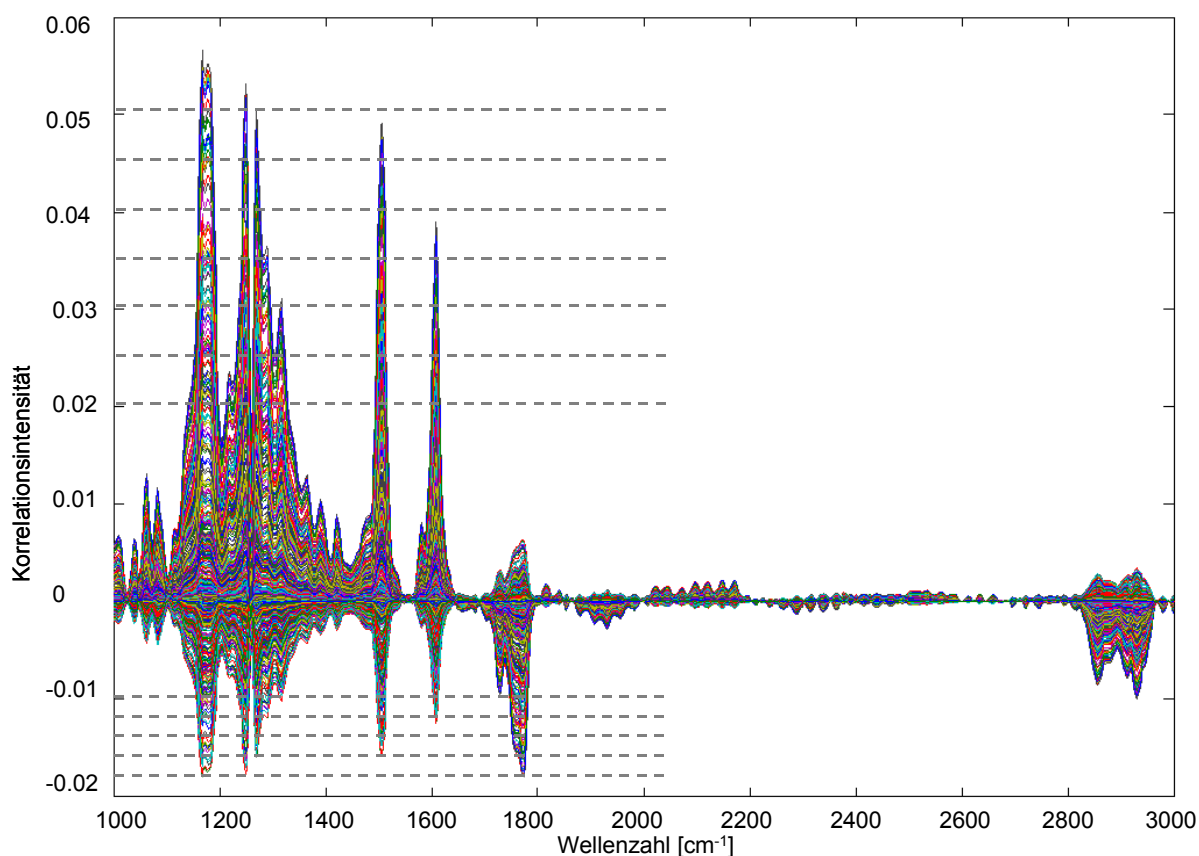


Abb. 6.49 Synchroner Korrelationsfunktionsplot von FLCP (± 50 Volt, 46°C , 0-20 ms)

In der Abb. 6.49 und Abb. 6.50 sind die Korrelationsfunktionen abgebildet, aus denen die 2D-Korrelationsplots erstellt wurden (Kap. 4). Die gestrichelten Linien zeigen die Höhe der „Schnittebenen“, die zur Erzeugung der 2D-Signale verwendet wurden. Diese Ebenen wurden so gewählt, daß man oberhalb eines bestimmten Intensitätsni-

veaus lag, um möglichst wenig an zufälliger Information bzw. diskrete Korrelations-
signale zu erhalten.

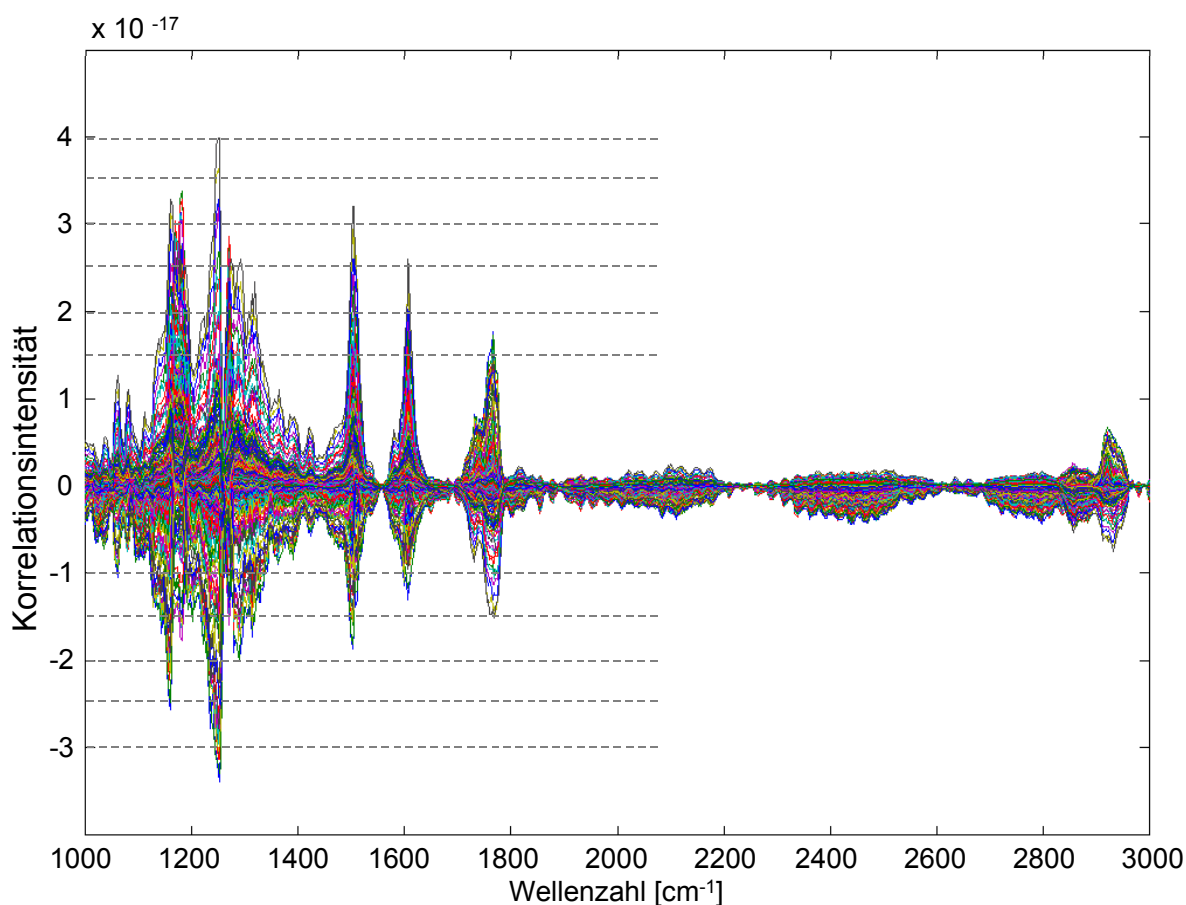


Abb. 6.50 Asynchrone Korrelationsfunktion von FLCF (± 50 Volt, 46°C , 0-20 ms)

Die Höhe der asynchronen Korrelationsintensität im Bereich von 10^{-17} erscheint in Relation zur synchronen Signalintensität (10^{-2}) so gering, daß man von einer weitestgehend synchronen Molekülbewegung während des Polungsvorganges (0-20 ms) ausgehen kann.

6.3.3.2 Polungszeitraum 20-40 ms

Die bereits diskutierten Ergebnisse des letzten Abschnittes lassen sich im wesentlichen auch auf die Ergebnisse des Polungszeitraumes zwischen 20-40 ms übertragen. Ähnlich wie bei den Powerspektren in Abb. 6.42 und Abb. 6.43 lassen sich auch beim Vergleich der Synchronspektren der beiden Polungszeiträume (Abb. 6.46 und

Abb. 6.49) kaum Unterschiede erkennen. Bis auf geringe Unterschiede sind die beiden Synchronplots identisch.

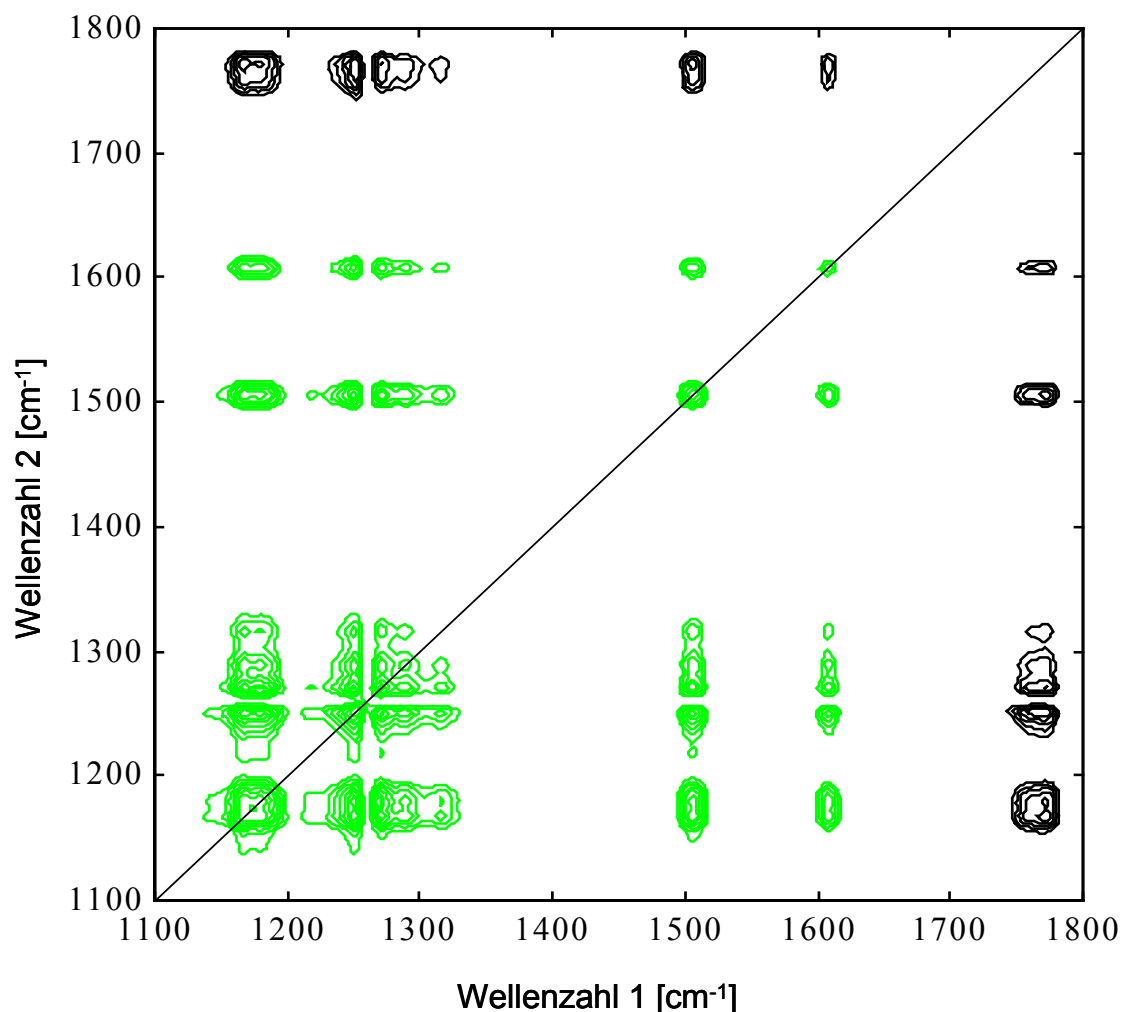


Abb. 6.51 Synchronplot der Korrelationsanalyse einer zeitaufgelösten Transmissionsmessungen des FLCP's bei ± 50 V und 46°C (analog Abb. 6.44), aber nun während des Zeitraumes zwischen 20-40 ms des Polungsvorganges, der dem Reorientierungsschritt der Moleküle zurück in den ersten bistabilen Zustand entspricht: grau (+), schwarz (-)

Der Asynchronplot in Abb. 6.52 weist im Vergleich zur Abb. 6.48 weniger Signale auf und zwar im Bereich 1250 cm^{-1} ($\delta(\text{Si-CH}_3)$) und 1165 cm^{-1} ($\nu_s(\text{C-O-C})$) 1280 cm^{-1} ($\nu_{as}(\text{C-O-C})$), 1500 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} (beide $\nu(\text{C=C})_{ar}$). Diese Asynchronizitäten weisen auf ein unterschiedliches Bewegungsverhalten von Hauptkette und Mesogen während der Polung. Aber ebenso wie beim Polungszeitraum 0-20 ms, existieren in den genannten Wellenzahlenbereichen ausgeprägte synchrone Signale, so daß lediglich von einer geringfügig asynchronen Bewegung ausgegangen werden kann.

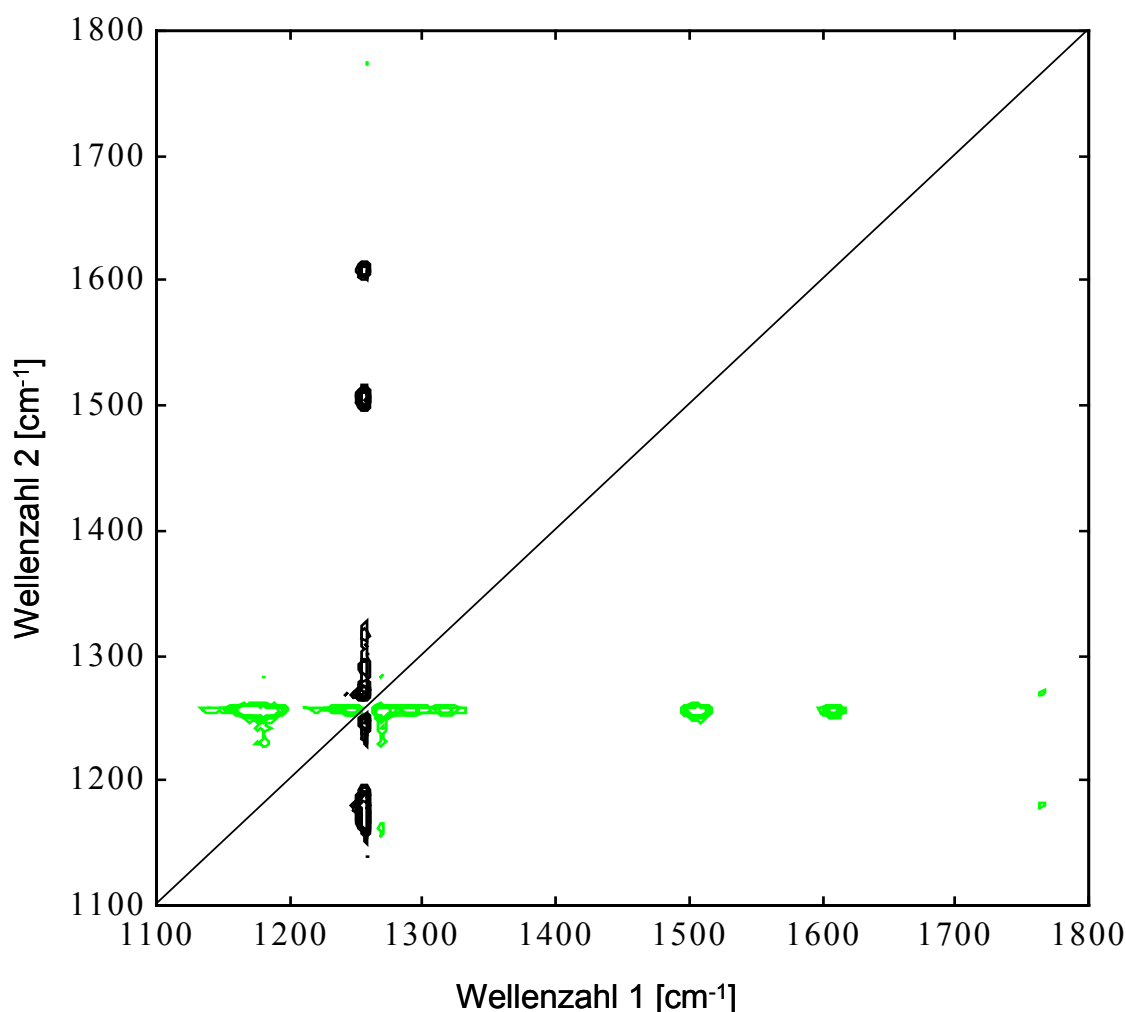


Abb. 6.52 Asynchronplot der Korrelationsanalyse aus Meßdaten einer zeitaufgelösten Transmissionsmessung des FLCP's wie in Abb. 6.48 (± 50 V, 46°C) aber analog Abb. 6.51, während 20-40 ms des Polungsvorganges zur Untersuchung des Reorientierungsschrittes in den Ursprungszustand. grau (+), schwarz (-)

Die Korrelationsfunktionen des Polungsbereiches von 20-40 ms ähneln denen der Abb. 6.49 und Abb. 6.50 und sind daher nicht mehr explizit abgebildet. Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt erläutert sollten daher die Asynchronizitäten in dieser Größenordnung nicht überinterpretiert werden sodaß auch hier von einer vorwiegend synchronen Orientierungsbewegung der Moleküle ausgegangen werden kann.

6.3.3.3 Zusammenfassung

Die 2D-Korrelationsanalyse des FLCP bei ± 50 V und 46°C ergab eine gute Symmetrie hinsichtlich der Orientierungsbewegungen während der beiden Polungsphasen (0-20 ms, 20-40 ms). Dies ergab der Vergleich der Powerspektren und der Synchronplots beider Polungsphasen, die nahezu identisch waren. Sowohl in den Powerspektren (Abb. 6.42, Abb. 6.43) als auch in den Synchronplots (Abb. 6.44, Abb. 6.46 und Abb. 6.51) konnte anhand bestimmter Signalcharakteristika eine weitergehende Bandenzuordnung der Absorptionen bei 1165 cm^{-1} und 1260 cm^{-1} erfolgen, die auf Überlagerungen der $\delta(\text{Si-CH}_3)$ - und $\nu(\text{C-O-C})$ -Absorbanzen zurückzuführen sind.

Die Untersuchung der asynchronen Spektren ergab, aufgrund der geringen Intensitäten der Korrelationssignale (Abb. 6.50) im Vergleich zu den synchronen Korrelationssignalen (Abb. 6.49), keine eindeutigen Rückschlüsse. Zwar sind in den Abb. 6.48 und Abb. 6.52 Korrelationssignale vorhanden, die aber aufgrund der bereits erwähnten, geringen Intensität nicht überinterpretiert werden sollten und somit von einer Molekülbewegung während des Polungsvorganges ausgegangen wird, die mit einer hohen Synchronizität der einzelnen Segmente abläuft.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden die Entwicklung einer Meßzelle zur Untersuchung von flüssigkristallinen Substanzen unter dem Einfluß elektrischer Felder beschrieben und experimentelle Ergebnisse präsentiert, die mit dieser neuen Anordnung aufgenommen wurden. Diese Vorrichtung bietet die Möglichkeit flüssigkristalline Systeme mittels der FTIR-Spektroskopie in Transmission bzw. mit der ATR-Technik zu analysieren. Dies kann durchgeführt werden ohne eine Änderung des Zellaufbaues („Sandwich-Komplex“) und damit der Probe vorzunehmen. Gleichzeitig ist die Zelle temperier- und drehbar, wobei die letztgenannte Eigenschaft die Erstellung von Polarplots im ATR-Modus gestattet. Somit ist die Nutzung der ATR-Technik auch für die Bestimmung von optischen Konstanten möglich. Durch die Anwendung der step-scan-Technik erlaubt dieses Konzept zusätzlich zeitaufgelöste Messungen im ms-Bereich. Insgesamt besteht somit die Möglichkeit der Erforschung des Bewegungsverhaltens von Flüssigkristallmolekülen im Zelleninneren und an den Zellelektroden unter Beibehaltung vergleichbarer Experimentierbedingungen.

Die Ergebnisse aus den Messungen an 5CB, 6CPB und einem ferroelektrischen Flüssigkristallpolymeren zeigten anhand von Polarplots die exakte Position der jeweiligen Molekülsegmente. Hierbei wurde im Transmissions- und ATR-Modus bei den nematischen Flüssigkristallen (5CB, 6CPB) eine parallele Ausrichtung der Mesogene zur Reiberichtung der Polyimidoberfläche beobachtet. Die Ausrichtung der Mesogene des FLCP's bezüglich der Scherrichtung der Probe betrug in den beiden Polungszuständen 60° , was durch die charakteristischen Eigenschaften von ferroelektrischen Substanzen erklärt wird. Das FLCP wies bei 0 V in Transmission neben den beiden bistabilen Polungszuständen (± 25 V) einen dritten Orientierungszustand auf, der auf die Bildung einer Helixstruktur der Moleküle zurückgeführt werden kann.

Die Resultate zeigten, daß die Moleküle innerhalb des betrachteten Sandwich-Komplexes an der Elektrodenoberfläche und im Zelleninneren verschiedene Vorzugsorientierungen aufweisen.

Weiterhin wurden Temperatur- und Spannungseinflüsse auf das dynamische Verhalten der Substanzen unter dem Einfluß untersucht. Ein Vergleich zwischen Transmissions- und ATR-Messungen belegt die Existenz von Molekülen mit z.T. unterschiedlichem Verhalten (Kap. 6.1), bei dem die nematischen Flüssigkristalle an der Elektro-

denoberfläche eine schnellere Relaxation zeigen als die Moleküle im Zelleninneren (Bulk). Der Grund für diese schnellere Relaxationsbewegung ist auf attraktive Wechselwirkung zwischen den Molekülen und der Oberfläche zurückzuführen.

Bei der ferroelektrischen Substanz wurden z. T. unterschiedliche Polungsgeschwindigkeiten festgestellt, die auf Unterschiede hinsichtlich der beiden Polungszustände hinweisen. Der Vergleich der zeitaufgelösten ATR- und Transmissionsmessungen der ferroelektrischen Substanz ergab keine so ausgeprägten Unterschiede, wie bei den nematischen Substanzen, was auf den geringeren Oberflächeneinfluß zurückgeführt wurde. Die Ursache für die unterschiedlichen Polungszeiten wird mit dem sogenannten „pretransitional“ Effekt erklärt, bei dem schnellere und langsamere Spezies beim Entwinden der Helixstruktur existieren und für die beschriebenen Effekte verantwortlich sind.

Weiterhin konnte ein temperaturabhängiges Verhalten der Orientierungsbewegung der Moleküle, d.h. eine Zunahme der Orientierungs- bzw. Relaxationsgeschwindigkeit bei Temperaturerhöhung beobachtet werden. Dieser Effekt ist durch eine Viskositätserniedrigung der Probe zu erklären. Auch eine Erhöhung der elektrischen Spannung wirkte sich bei den durchgeführten Messungen auf die Molekülbewegungen durch eine Zunahme der Beweglichkeit aus, die aber beim FLCP aufgrund der höheren angelegten Feldstärke leichter zu beobachten war. Beim FLCP konnte man außerdem erkennen, daß hohe Temperaturen und Spannungen einen nivellierenden Effekt hinsichtlich der Orientierungsbewegung bewirkten, der Unterschiede in den Polungsgeschwindigkeiten nicht mehr erkennen ließ.

Durch die weitergehende Datenbehandlung der zeitaufgelösten Spektren eines FLCP – Polungsvorganges (46°C, ± 50 V, zur Auswertung wurde der Vorgang in 2 separate Polungsschritte unterteilt) mit Hilfe der 2D-Korrelationsspektroskopie, wurden Überlagerungen von Absorptionsbanden festgestellt, so daß eine detailliertere Zuordnung einzelner Molekülschwingungen erfolgen konnte.

Desweiteren zeigen die Ergebnisse, daß die Orientierungsbewegungen der einzelnen Molekülsegmente im wesentlichen ein synchrones Verhalten aufweisen. Korrelationssignale die im asynchronen Plot vorhanden waren, entstanden im wesentlichen zwischen Polymerhauptketten- und Mesogenabsorptionen. Aufgrund der im Ver-

gleich zur synchronen Korrelationsfunktion extrem niedrigen Intensitäten der asynchronen Signale, kann aber von einer guten Synchronizität der Molekülbewegung ausgegangen werden..

Der Vergleich der Synchronplots der Hin- und Rückpolung ergab keine Unterschiede.

.

8 Literatur

- 1 I. Zebger, Rheo-optische FTIR-Spektroskopie von flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren, Diplomarbeit, Universität Essen, **1993**
- 2 Merck, Produktinformation Liquicoat®PI
- 3 S. Chandrasekhar, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 63, 171, **1981**
- 4 C. Destrade, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 106, 121, **1984**
- 5 D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. –W. Spiess, V. Vill, Handbook of Liquid Crystals, Vol. 1-3, Wiley-VCH Weinheim, **1998**
- 6 C. Kulinna, Dissertation, Universität Essen, **1994**
- 7 I. Fukuda, Y. Kotani, T. Uchida, Proc. Soc. Inf. Displ., 32, 65, **1990**
- 8 W. Maier, A. Saupe, Zeitschrift für Naturforschung, 14a, 287, **1959**
- 9 A. J. Leadbetter, Thermotropic Liquid Crystals, Wiley, Chichester, **1988**
- 10 M. Schadt, W. Helfrich, Appl. Phys. Lett., 18, 127, **1971**
- 11 D. S. Kliger, J. W. Lewis, C. E. Randall, Polarized Light in Optics and Spectroscopy, Acad. Press. Inc., **1990**
- 12 S. T. Lagerwall, B. Otterholm, K. Skarp, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 152, 503, **1987**
- 13 M. Schadt, Phys. Blätter, B1, 7-8, 695, **1996**
- 14 L. C. Leyte, J. Phys. Condens. Matter, 10, 11617 – 11626, **1998**
- 15 S. Ekgasit, M. Fülleborn, H. W. Siesler, Vib. Spec., 19, 85 – 91, **1999**
- 16 H. Toriumi, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 262, 371, **1995**
- 17 H. Toriumi and T. Akahane, Japan J. Appl. Phys., 37, 608, **1998**
- 18 T. Tadokoro, T. Fukazawa and H. Toriumi, Japan J. Appl. Phys., 36, 1207, **1997**
- 19 N. A. Clark, S. T. Lagerwall, Appl. Phys. Lett, 36, 899, **1980**
- 20 E. Wiener-Avnear, US Patent 4, 408, 839, **1983**
- 21 M. Akatsuka, H. Koh, Y. Nakagawa, K. Matsuhira, Q. Souda, K. Sawada, Proc. Soc. Inf. Displ., 31, 69, **1990**
- 22 N. J. Harrick, J. Phys. Chem., 64, 1110, **1960**
- 23 J. Fahrenfort, Spectrochim. Acta, 17, 698, **1961**
- 24 N. J. Harrick, Opt. Soc. Amer., 55, 851, **1965**
- 25 A. Newton, Optics, 2nd ed., Book III, Part 1, **1717**

- 26 F. L. Pedrotti, L. S. Pedrotti, Optik – Eine Einführung, Prentice Hall Verlag GmbH, **1996**
- 27 N. J. Harrick, Internal Reflection Spectroscopy, John Wiley & Sons. Inc., **1979**
- 28 L. Bergmann, C. Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 5, Vielteilchensysteme, de Gruyter, 9. Aufl., **1993**
- 29 L. Bergmann, C. Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3, Optik, de Gruyter, 9. Aufl., **1993**
- 30 M. Arlitt, Diplomarbeit, Universität Essen, **1999**
- 31 F. M. Mirabella, Jr. , Appl. Spec. Rev., 21, 45, **1985**
- 32 M. Born, Optik, Springer-Verlag, 3. Aufl., **1972**
- 33 S. Egkasit, PhD-Thesis, Case Western University, USA, **1996**
- 34 P. A. Flournoy, W. Schaffers, Spectrochimica Acta, 22, 5-13, **1966**
- 35 P. A. Flournoy; Spectrochimica Acta, 22, 15-20, **1966**
- 36 D. Carlsson, D. M. Wiles, Can. J. Chem. 48, 2397, **1970**
- 37 C. S. P. Sung, Macromolecules, 14, 591, **1981**
- 38 J. P. Hobbs, C. S. P. Sung, K. Krishnan, S. Hill, Macromolecules, 16, 193, **1983**
- 39 A. Pirnia, C. S. P. Sung, Macromolecules, 21, 2699, **1988**
- 40 H. G. Tompkins, Applied Spectroscopy, 28, 335 – 341, **1974**
- 41 K. Ohta, R. Iwamoto, Appl. Spectr., 39, 418-425, **1985**
- 42 R. A. Shick, J. L. Koenig, H. Ishida; Appl. Spectr., 47, 1237-1244, **1993**
- 43 J. Huang, M. W. Urban; Appl. Spectr., 47, 973-981, **1993**
- 44 M. Yanagimachi, M. Toriumi, H. Masuhara; Appl. Spectr., 46, 832-840, **1992**
- 45 M. Fülleborn, Diplomarbeit, Universität Essen, **1997**
- 46 M. Kleimann, Diplomarbeit, Universität Essen, **1997**
- 47 I. Noda, Appl. Spectroscopy, 47, 1329, **1993**
- 48 I. Noda Presented at the 2nd International Symposium on Advanced Infrared and Raman Spectroscopy, Durham, NC., July **1996**
- 49 R. C. Jennison, Fourier Transforms and Convolutions for the Experimentalist, Pergamon, New York, **1961**
- 50 R. N. Bracewell, The Fourier Transform and its Applications, 2nd Edition, McGraw-Hill - International Editions, Singapore, **1986**
- 51 M. Müller, R. Buchet, U. P. Fringeli, J. Phys. Chem., 100, 10810-1825, **1996**
- 52 M. A. Czarnecki, Appl. Spectroscopy, 52, 1583, **1998**

- 53 P. d. Harrington, A. Urbas, P. J. Tandler, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 50, 149-174, **2000**
- 54 P. J. Tandler, P. de B. Harrington, H. Richardson, *Anal. Chim. Acta.*, 368, 1-13, **1998**
- 55 S. Okretic, Dissertation, Universität Essen, **1995**
- 56 M. Dumon, H. T. Nguyen, M. Mauzac, C. Destrade, M. Gasparoux; *Liq. Cryst.*, 10, 475, **1991**
- 57 M. Dumon, H. T. Nguyen; *Polym. Adv. Techn.*, 3, 197 – 203, **1992**
- 58 U. Hoffmann, Dissertation, Universität Essen, **1996**
- 59 H. Volkmann, *IR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, **1972**
- 60 H. W. Siesler, K. Holland – Moritz, *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers*, Marcel Dekker, Vol. 4, **1980**
- 61 S. Shilov, E. Gebhard, H. Skupin, R. Zentel, F. Kremer, *Macromolecules*, 32, 1570-1575, **1999**
- 62 T. Eckert, H. Finkelmann, *Polym. Adv. Technol.*, 5, 231, **1994**
- 63 S. Shilov, H. Skupin, F. Kremer, T. Wittig, R. Zentel, *Phys. Rev. Lett.*, 79, 1686-1689, **1997**
- 64 S. Shilov, S. Okretic, H. W. Siesler, R. Zentel, T. Öge, *Macromol. Chem., Rapid Commun*, 16, 125-130, **1995**
- 65 S. Shilov, H. Skupin, R. Zentel, F. Kremer, E. Gebhard, R. Zentel, *Liq. Cryst.*, 22, 203-210, **1997**
- 66 K. Semmler, H. Finkelmann, *Macromol. Chem. Phys.*, 196, 3197, **1995**
- 67 W. Lehmann, P. Gattinger, M. Keck, F. Kremer, P. Stein, T. Eckert, H. Finkelmann, *Ferroelectrics*, 208/209, 373-384, **1998**
- 68 Y. Nagasaki, T. Yoshihara, Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. B*, 104, 2846-2852, **2000**
- 69 A. Hatta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 2522, **1977**
- 70 M. A. Czarnecki, S. Okretic, H. W. Siesler, *Vib. Spectrosc.*, 18, 17-23, **1998**
- 71 F. Goos, H. Hänchen, H.; *Ann. Physik*, 1, 333, **1947**
- 72 M. Schadt, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 97, 1213-1236, **1993**
- 73 T. P. Reiker, PhD Thesis, University of Colorado, USA, **1988**
- 74 J. W. Goodby et. al., *Ferroelectric Liquid Crystals, Principles, Properties and Applications, Ferroelectric and Related Phenomena*, Vol. 7, Gordon and Breach Science Publishers, **1991**
- 75 J. S. Patel, *Opt. Eng.*, 26, 129-133, **1987**
-

- 76 D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. –W. Spiess, V. Vill, Physical Properties of Liquid Crystals, Wiley-VCH, **1999**
- 77 L. Bata, Advances in Liquid Crystal Research and Applications, Pergamon Press Oxford, 426, **1981**
- 78 S. T. Lagerwall, Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals, Wiley-VCH, **1999**
- 79 L. A. Beresnev, LM. Blinov, D. Dergachev, Ferroelectrics, 85, 173, **1988**
- 80 G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni, Appl. Phys. Lett., 13, 91, **1968**
- 81 G. H. Heilmeyer, J. A. Castellano, L. A. Zanoni, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 8, 293, **1969**
- 82 B. Bahadur, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 99, 345, 1969
- 83 V. Fréedericksz, V. Zolina, Trans. Faraday Soc., 29, 919, 1933
- 84 A. M. Donald, A. H. Windle, Liquid Crystalline Polymers, Cambridge University Press, **1992**
- 85 V. G. Gregoriou, J. L. Chao, H. Toriumi, R. A. Palmer, Chem. Phys. Lett., 179, 491, **1991**
- 86 J. C. Leyte, W. Jesse, L. H. Leyte-Zuiderweg, P. C. M. van Woerkom, J. Phys. Cond. Matter, 10, 11617-11626, **1998**
- 87 B. Bahadur, Liquid Crystals – Applications and Uses, World Scientific Publishing Ltd., 3, **1992**
- 88 H. Toriumi, H. Sugisawa, H. Watanabe, Jap. J. Appl. Phys., 27, 935-937, **1988**
- 89 M. R. Wilson, M. P. Allen, Liq. Cryst., 12, 157-176, **1992**
- 90 C. W. Cross, B. M. Fung, J. Chem. Phys., 101, 6839-6848, **1994**
- 91 D. Demus, T. Inukai, Liq. Cryst., 26, 1257-1266, **1999**
- 92 M. R. Wilson, D. A. Dunmur, Liq. Cryst., 5, 987-999, **1989**
- 93 X. Chen, Y. Iimura, S. Kobayashi, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 275, 135-141, **1996**
- 94 J. Y. Huang, R. Superfine, Y. R. Shen, Phys. Rev. A, 42, 3660, **1990**
- 95 A. Kaito, Y. K. Wang, S. L. Hsu, Anal. Chim. Acta, 189, 27-40, **1986**
- 96 P. Guyot-Sionnest, H. Hsiung, Y. R. Shen, Phys. Rev. Lett., 57, 2963, **1986**
- 97 C. S. Mullin, P. Guyot-Sionnest, Y. R. Shen, Phys. Rev. A., 39, 3745, **1989**
- 98 W. Chen, M. B. Feller, Y. R. Shen, Phys. Rev. Lett., 63, 2665, **1989**
- 99 H. Toriumi, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 262, 371, **1995**
- 100 T. Tadakoro, T. Fukazawa, H. Toriumi, Jap. J. Appl. Phys., 36, 1207, **1997**
- 101 H. Toriumi, T. Akahane, Jap. J. Appl. Phys., 37, 608, **1998**

- 102 K. H. Kim, K. Miyachi, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, Jpn. J. Appl. Phys., 33, 5850, **1994**
- 103 R. Blinc, Condensed Matter News, 1, 17, **1991**
- 104 R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, J. Phys., 36, L69, **1975**
- 105 R. B. Meyer, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 40, 33, **1977**
- 106 S. T. Lagerwall, T. Fütterer, D. Moro, G. Heppke, Ferroelectrics, 244, 523-532, **2000**
- 107 P. Cluzeau, P. Barois, H. T. Nguyen, C. Destrade, Eur. Phys. J., 3, 73, **1998**
- 108 A. D. L. Chandani, T. Hagiwara, Y. Suzuki, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, Jpn. J. Appl. Phys., 27, 729, **1988**
- 109 A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, Jpn. J. Appl. Phys., 28, 1265, **1989**
- 110 M. Johno, A. D. L. Chandani, J. Lee, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, K. Itoh, T. Kitazume, Proc. SID, 31, 129, **1990**
- 111 K. Miyachi, J. Matsushima, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, Phys. Rev. E., 52, 2153, **1995**
- 112 S. Inui, N. Iimura, T. Suzuki, H. Iwane, K. Miyachi, Y. Takanishi, A. Fukuda, J. Mater. Chem., 6, 671, **1996**
- 113 M. Johno, K. Itoh, J. Lee, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, T. Kitazume, Jpn. J. Appl. Phys., 29, L107, **1990**
- 114 X. Y. Wang, P. L. Taylor, Phys. Rev. Lett., 76, 640, **1996**
- 115 N.-S. Lee, G. Lee, J.-H. Park, S. D. Lee, Ferroelectrics, 244, 549-556, **2000**
- 116 A. Merenga, S. V. Shilov, F. Kremer, G. Mao, C. K. Ober, M. Brehmer, Macromolecules, 31, 9008-9012, **1998**
- 117 G. Hempel, A. Jacobi, W. Weissflog, M. Griebel, D. Reichert, Macromol. Chem. Phys., 200, 1608, **1999**
- 118 S. Immerschitt, T. Kohl, W. Stille, G. Strobl, J. Chem. Phys., 21, 173, **1992**
- 119 G. Decher, J. Reibel, M. Honig, I. G. Voigt-Martin, A. Dittrich, H. Ringsdorf, H. Poths, R. Zentel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 97, 1386, **1993**
- 120 S. Immerschitt, W. Stille, G. Strobl, Macromolecules, 25, 3227, **1992**
- 121 G. K. Bryant, H. F. Gleeson, A. Yasuda, D. Reimer, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 302, 41-46, **1997**
- 122 S. V. Shilov, S. Rauch, H. Skupin, G. Heppke, F. Kremer, Liq. Cryst., 26, 1409-1413, **1999**
-

- 123 L. A. Beresnev, V. G. Chigrinov, D. I. Dergachev, E. P. Poshidaev, J. Fünfschilling, M. Schadt, Liq. Cryst., 5, 1171, **1989**
- 124 J. Fünfschilling, M. Schadt, J. Appl. Phys., 66, 387, **1989**
- 125 P. P. Karat, N. V. Madhusudana, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 36, 51-64, **1976**
- 126 C. J. Adam, S. J. Clark, G. J. Ackland, J. Crain, Phys. Rev., 55, 5, **1997**
- 127 Fa. Merck Darmstadt, Produktinfo "Flüssigkristalle von Merck – weltweit", **1997**
- 128 C. Mauguin, Bull. Soc. Fr. Minéral., 34, 71, **1911**
- 129 C. Gerthsen, H. Vogel, Physik, 19. Auflage, Springer-Verlag, **1997**
- 130 K. Katoh, Y. Endo, M. Akatsuka, M. Ohgawara, K. Sawada, Jpn. J. Appl. Phys., 26, 1784-1786, **1987**
- 131 T. Nagatsuka, H. Yoshimi, Proc. Soc. Inf. Displ., 32/2, 125-131, **1991**
- 132 U. Becker, Diplomarbeit, Universität Essen, **1998**
- 133 H. D. Koswig, Flüssige Kristalle, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1984**
- 134 F. Leenhouts, M. Schadt, Proc. 6. Int. Disp. Res. Conf., Japan Display, 388, **1986**

Lebenslauf

Zur Person

Name : Markus Fülleborn
geboren : 19 Januar 1966 in Düsseldorf
Familienstand : ledig

Schulbildung

1972 – 1976 Gemeinschaftsgrundschule, Düsseldorf
1976 – 1978 Städt. Gemeinschaftshauptschule, Düsseldorf
1978 – 1985 Städt. Georg-Büchner-Gymnasium, Düsseldorf

Hochschulstudium und Promotion

1985 – 1987 Chemie, Heinrich Heine Universität, Düsseldorf
1987 – 1997 Chemie, Universität GHS Essen
Abschluß: Diplom-Chemiker

01/1998 – 12/2002 Promotion an der Universität Essen,
Institut für Physikalische Chemie (Prof. Dr. H.W. Siesler)

Arbeitspraxis

09/1989 – 06/1992 Selbständige Tätigkeit als Vermögensberater
09/1997 – 09/1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie der Universität Essen
01/2001 – 12/2002 Anstellung als Dipl. Chemiker bei der
Fa. Horn & Winzen GbR
seit 01/2003 Anstellung als Dipl. Chemiker bei der Firma
Cognis GmbH & Co.KG